

SÉRIE A, N° 386

N° D'ORDRE :

410

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

PAR

M^{me} Marie FREYMANN

1^{re} THÈSE. — ÉTUDE DES SPECTRES D'ABSORPTION DANS LE PROCHE
INFRA-ROUGE DE DÉRIVÉS DE L'AZOTE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le **Décembre 1938** devant la Commission d'examen.

- 2 DÉC. 1938

M. A. COTTON..... *Président.*

M^{me} P. RAMART-LUCAS. }

M. P. JOB..... } *Examineurs.*

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1938



SÉRIE A, N° 386

N° D'ORDRE :

410

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

PAR

M^{me} Marie FREYMANN

1^{re} THÈSE. — ÉTUDE DES SPECTRES D'ABSORPTION DANS LE PROCHE
INFRA-ROUGE DE DÉRIVÉS DE L'AZOTE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le **Décembre 1938** devant la Commission d'examen.

M. A. COTTON..... *Président.*

M^{me} P. RAMART-LUCAS. } *Examinateurs.*

M. P. JOB..... }

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

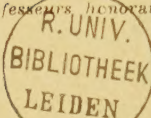
—
1938

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen honoraire..... M. MOLLIARD.
Doyen..... C. MAURAIN, *Professeur, Physique du Globe.*

Professeurs honoraires.



H. LEBESGUE.
A. FERNBACH.
Émile PICARD.
Léon BRILLOUIN.
GUILLET.
PÉCHARD.
FREUNDLER.
AUGER.

BLAISE.
DANGEARD.
LESPIEAU.
MARCHIS.
VESSIOT.
PORTIER.
MOLLIARD.
LAPICQUE.

G. BERTRAND.
ABRAHAM.
Ch. FABRY.
Léon BERTRAND.
WINTREBERT.
DUBOSQ.
BOHN.
RABAUD.

PROFESSEURS

M. CAULLERY.....	T Zoologie (Évolution des êtres organisés).	M ^{me} RAMART-LUCAS	T Chimie organique.
G. URBAIN.....	T Chimie générale.	H. BEGHIN.....	T Mécanique physique et expérimentale.
Émile BOREL.....	T Calcul des probabilités et Physique mathématique.	FOCH.....	Mécanique expérimentale des fluides.
Jean PERRIN.....	T Chimie physique.	PAUTHENIER.....	Physique (P. C. B.)
E. CARTAN.....	T Géométrie supérieure.	De BROGLIE.....	T Théories physiques.
A. COTTON.....	T Recherches physiques.	CHRÉTIEN.....	Optique appliquée.
J. DRACH.....	T Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	P. JOB.....	Chimie générale.
Charles PÉREZ.....	T Zoologie.	LABROUSTE.....	Physique du Globe.
M. GUICHARD.....	T Analyse et mesures chimiques.	PRENANT.....	T Anatomie et Histologie comparées.
Paul MONTEL.....	T Théorie des fonctions et Théorie des transformations.	VILLEY.....	Mécanique physique et expérimentale.
L. BLARINGHEM..	T Botanique.	COMBES.....	T Physiologie végétale.
G. JULIA.....	T Mécanique analytique et Mécanique céleste.	GARNIER.....	T Mathématiques générales.
C. MAUGUIN.....	T Minéralogie.	PÈRES.....	Mécan. théor. des fluides.
A. MICHEL-LÉVY..	T Pétrographie.	HACKSPILL.....	Chimie (P. C. B.).
H. BÉNARD.....	T Mécanique expérimentale des fluides.	LAUGIER.....	T Physiologie générale.
A. DENJOY.....	T Application de l'analyse à la Géométrie.	TOUSSAINT.....	Technique Aéronautique.
L. LUTAUD.....	T Géographie physique et géologie dynamique.	M. CURIE.....	Physique (P. C. B.).
Eugène BLOCH....	T Physique.	G. RIBAUD.....	T Hautes températures.
G. BRUHAT.....	T Physique théorique et physique céleste.	CHAZY.....	T Mécanique rationnelle.
E. DARMOIS.....	T Enseignement de Physique.	GAULT.....	Chimie (P. C. B.).
A. DEBIERNE.....	T Physique Générale et Radioactivité.	GROZE.....	Recherches physiques.
A. DUFOUR.....	T Physique. (P. C. B.).	DUPONT.....	T Théories chimiques.
L. DUNOYER.....	Optique appliquée.	LANQUINE.....	T Géologie structurale et géologie appliquée.
A. GUILLIERMOND.	T Botanique.	VALIRON.....	Mathématiques générales.
M. JAVILLIER.....	Chimie biologique.	BARRABÉ.....	Géologie structurale et géologie appliquée.
ROBERT-LÉVY....	T Physiologie comparée.	MILLOT.....	Biologie animale (P.C.B.).
F. PICARD.....	Zoologie (Évolution des êtres organisés).	F. PERRIN.....	Théories physiques.
Henri VILLAT....	T Mécanique des fluides et applications.	VAVON.....	Chimie organique.
Ch. JACOB.....	T Géologie.	G. DARMOIS.....	Calcul des Probabilités et Physique-Mathématique.
P. PASCAL.....	T Chimie minérale.	CHATTON.....	T Biologie maritime.
M. FRÉCHET.....	T Calcul différentiel et Calcul intégral.	AUBEL.....	Chimie biologique.
E. ESCLANGON....	T Astronomie.	Jacques BOURCART.	Géographie physique et géologie dynamique.
		M ^{me} JOLIOT-CURIE.	Physique générale et Radioactivité.
		PLANTEFOL.....	Biologie végétale (P.C.B.).
		CABANNES.....	Enseignement de Physique.
		GRASSÉ.....	Biologie animale (P. C. B.).
		PRÉVOST.....	Chimie (P. C. B.).
		BOULLIGAND.....	Mathématiques.

Secrétaire..... A. PACAUD.
Secrétaire honoraire..... D. TOMBECK.

A LA MÉMOIRE

DE

MES CHERS PARENTS

A LA MÉMOIRE
DE
MON REGRETTÉ MAÎTRE

MONSIEUR GEORGES URBAIN
Professeur à la Sorbonne
Membre de l'Institut

En souvenir très ému.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

A MONSIEUR A. COTTON

Professeur à la Sorbonne
Membre de l'Institut

*Avec mes sentiments de respectueuse
reconnaissance.*

A MADAME P. RAMART-LUCAS

Professeur à la Sorbonne

*En témoignage de respectueuse affection
et de profonde reconnaissance.*

A MON MARI

A MONSIEUR J. LECOMTE

ÉTUDE DES SPECTRES D'ABSORPTION DANS LE PROCHE INFRA-ROUGE DE DÉRIVÉS DE L'AZOTE

Par Mme MARIE FREYMANN

INTRODUCTION

Les spectres ultra-violet et Raman de dérivés de l'azote ont déjà fait l'objet de nombreuses recherches (61, 44 *bis*). Des travaux intéressant l'infra-rouge moyen ont été également développés (47) mais, par contre, l'examen des spectres d'absorption dans le proche infra-rouge n'avait guère encore été abordé quand nous avons commencé cette étude. A l'aide du spectromètre à cellule photoconductrice de grande dispersion mis au point par R. Freymann, nous avons pu examiner, pour un nombre important de composés azotés, la bande caractéristique du groupement (NH) située vers $1 \mu.04$ (2^e harmonique).

Les documents obtenus nous ont permis de confronter nos résultats d'une part à ceux relatifs aux spectres Raman et d'autre part aux travaux effectués peu après, pour le premier harmonique (NH) par Wulf et Lidell (74) et pour le 3^e harmonique (NH) par Barchewitz (3,4).

Nous nous sommes tout d'abord proposé d'étudier l'aspect général des spectres des amines aliphatiques, aromatiques et hétérocycliques, à savoir : position et intensité des ban-

des (NH). Notre étude a porté ensuite sur divers dérivés de l'azote de fonctions différentes : amides, oximes...

Confirmant à plusieurs reprises, par l'emploi de l'effet Raman, les données de l'infra-rouge nous avons pu mettre en évidence divers phénomènes qui n'avaient pas encore été signalés.

Les principaux résultats auxquels nous sommes parvenus sont les suivants :

I. — Confirmant les résultats de R. Freymann sur l'influence du moment électrique des groupements substitués, nous avons montré que les bandes infra-rouges (NH) subissent des déplacements qui dépendent de la polarité des groupements influençant l'oscillateur (NH).

II. — *Nous avons été conduit à admettre l'existence de plusieurs formes moléculaires en équilibre pour certaines amines, telles que le pyrrole, la pipéridine...*

III. — Comparant les spectres d'absorption de solutions aqueuses de composés où l'azote est tri- ou tétracoordonné, nous avons pu montrer que *les bandes caractéristiques du groupement (NH) disparaissent ou s'affaiblissent quand l'azote passe de la valence 3 à la valence 5*. Nous avons appliqué nos résultats à l'étude de la structure de l'ammoniaque, des complexes aminés et des composés amphotères.

IV. — Nous avons examiné également des amides et *le problème de tautomérisation* qui s'y rattache ; nous avons montré ainsi qu'on devait réviser les formules classiques correspondantes. Ceci nous a dirigé vers une étude du problème de la « liaison hydrogène » et, de là, à apporter une contribution à l'étude : 1° *des composés dits moléculaires (ammoniums)*; 2° *des phénomènes d'association moléculaire*.

C'est chacun de ces points, et plus particulièrement les deux derniers que nous étudierons successivement dans ce

travail, après avoir rappelé les caractères essentiels des bandes (NH) examinées. Ainsi, à l'aide de diverses méthodes physico-chimiques, nous avons essayé d'apporter une contribution à la connaissance plus intime de la structure moléculaire des dérivés de l'azote et des formules chimiques correspondantes.

C'est un pieux devoir pour moi de rappeler tout ce que je dois à mon Maître qui vient de disparaître, à Georges Urbain, qui, après m'avoir si cordialement accueillie dans son laboratoire, m'avait inspiré l'idée de ces recherches. Il m'avait constamment encouragée de ses conseils si judicieux, de ses critiques si affectueuses, et, en saluant respectueusement sa mémoire, je voudrais lui apporter ici l'hommage trop tardif, hélas, de toute ma reconnaissance.

Le spectromètre infra-rouge que j'ai utilisé se trouve au laboratoire de M. le professeur Cotton qui a eu l'amabilité de me donner l'hospitalité. Je le prie respectueusement d'agréer l'expression de ma profonde gratitude.

A Mme Ramart-Lucas, professeur à la Sorbonne, je voudrais aussi dire tous mes sentiments d'affectueuse reconnaissance pour sa touchante attitude à mon égard; outre les nombreuses substances qu'elle a mises avec tant d'amabilité à ma disposition, elle m'a fructueusement guidée dans mes recherches.

Mes remerciements vont également à M. le professeur Job qui m'a montré l'intérêt de l'étude des complexes aminés et n'a cessé de m'aider et de s'intéresser à mon travail.

M. Lecomte, qui est l'animateur des recherches sur les spectres infra-rouges au Laboratoire des Recherches physiques, a bien voulu me donner de précieuses directives; qu'il trouve ici l'expression de toute ma gratitude.

Ma grande reconnaissance va aussi à M. Volkringer, assistant au Laboratoire de Chimie générale à la Sorbonne, qui m'a tendu une main amicale dans des circonstances difficiles et n'a cessé de faciliter mon travail.

Je n'oublie pas M. Braumann, assistant à la Sorbonne, pour ses conseils éclairés et sa bienveillance, et tous mes collègues de laboratoire qui ont toujours été si aimables à mon égard.

Ayant été accueillie si aimablement au Laboratoire de Chimie organique et au Laboratoire des Recherches physiques, je tiens beaucoup à remercier Mlle Montagne, chef de Travaux, qui m'a mise au courant des techniques de la Chimie organique avec tant de patience et de dévouement ainsi que MM. Aubert et Andant pour leur bienveillance envers moi.

Enfin, est-il utile d'adresser à mon mari, qui m'a constamment guidée dans mes efforts, l'expression de ma reconnaissance émue ?

CHAPITRE PREMIER

MÉTHODES D'ÉTUDE

1. — Spectres infra-rouges.

Les spectres d'absorption infra-rouges des amines ont été examinés entre 8 500 et 11 600 Å environ, à l'aide du spectromètre enregistreur à cellule photoconductrice mis au point par R. Freymann au Laboratoire des Recherches physiques à la Sorbonne. Rappelons que cet appareil — dont on trouvera par ailleurs la description détaillée (22) — utilise comme système dispersif un spectromètre à réseau et comme système récepteur une cellule photoconductrice à l'oxysulfure de thallium (reliée à un amplificateur à triodes et un galvanomètre).

A l'aide d'un système convenable de miroirs (23), l'enregistrement s'effectue sur un papier photographique fixe sur lequel les abscisses correspondent aux longueurs d'onde et les ordonnées aux elongations du galvanomètre.

L'étalonnage en longueur d'onde s'effectue à l'aide de la raie d'émission 10 140 Å du mercure ou, plus fréquemment, à l'aide de la fine bande d'absorption 10 162 Å du chloroforme.



Les cuves d'absorption utilisées ont une épaisseur comprise entre 1 et 25 cm., le plus souvent 5 cm. Dans les études effectuées à la température ordinaire, nous avons employé une cuve constituée par deux disques de verre travaillés optique-

ment pressés de chaque côté d'un bloc de verre cylindrique, percé d'un trou en son centre. Pour les études à température plus élevée nous nous sommes servi de cuves à faces terminales soudées. Ces cuves étaient placées dans un bloc d'aluminium chauffé par une résistance électrique.

Pour l'étude des substances à l'état de vapeur nous avons utilisé un tube de pyrex à faces terminales planes soudées (longueur 1 m.), placé dans un four électrique. Nous portions le tube à une température légèrement supérieure au point d'ébullition de la substance étudiée; nous introduisions alors rapidement celle-ci (5 à 20 cm³ suivant les composés) et fermions hermétiquement le tube. Après une attente de 10 minutes environ, le spectre de la vapeur était enregistré.

..

L'emploi d'un spectromètre à réseau permet d'obtenir une assez grande dispersion, ce qui est indispensable dans cette région spectrale et pour ce genre d'étude. Les fentes d'entrée et de sortie du spectromètre n'occupent que 3 Å dans le spectre; sur l'enregistrement photographique (24 × 30) 1 mm. du papier correspond à 13 Å environ et la position des bandes bien définies peut être ainsi déterminée à ± 5 Å près.

L'étude de l'intensité des bandes est toutefois moins précise que celle de leur position; cette précision est de l'ordre de 10 o/o et nous n'avons travaillé le plus souvent qu'en comparant les intensités relatives et non les intensités absolues.

■

2. — Spectres Raman.

Au cours de cette étude nous avons, à plusieurs reprises, examiné des spectres Raman. Nous nous sommes servi d'un spectrographe à deux prismes de verre dont la dispersion est

de 15 Å au millimètre environ, vers 4 358 Å. La source était une lampe à mercure « Gallois » et les spectres ont été obtenus sur plaques « superfulgur ». Pour chaque substance deux spectres étaient photographiés, l'un utilisant la lumière totale de l'arc à mercure, l'autre avec interposition d'un filtre jaune (noviol teinte A) qui absorbe la raie 4 047 Å de Hg.

3. — Provenance des substances étudiées.

Un grand nombre des produits étudiés proviennent des maisons Poulenc ou Fraenkel et Landau ; nous les avons purifiés par distillation ou recristallisation. Les substances examinées à l'effet Raman ont été toutes très soigneusement purifiées et nous avons pu obtenir ainsi des spectres exempts de fond continu.

Un nombre important de composés (oximes, amides...) ont été préparés ou empruntés au laboratoire de Mme Ramart-Lucas, professeur à la Sorbonne. Les cobaltamines ont été préparées par M. le professeur P. Job ; enfin M. Rumpf nous a prêté des bromanilines et certains amino-acides qu'il avait préparés à l'Institut de Chimie.

CHAPITRE II

LES BANDES (NH) DU PROCHE INFRA-ROUGE

Les fréquences de vibration fondamentales caractéristiques de la présence du groupement NH dans une molécule se situent vers $3\,300\text{ cm.}^{-1}$ environ; leur examen par les spectres d'absorption infra-rouge vers $3\text{ }\mu$ n'a pas encore été fait jusqu'ici d'une façon systématique, ni avec une dispersion suffisante.

Mais on sait qu'à toute fréquence fondamentale correspondent des bandes harmoniques de fréquence sensiblement double, triple, quadruple .. Grâce aux moyens d'étude que nous possédions, nous avons pu étudier avec une grande dispersion le deuxième harmonique (NH) (vers $1\text{ }\mu\text{ }04$) de la bande fondamentale de $3\text{ }\mu$ ⁽¹⁾.

..

Dans ce chapitre nous décrirons tout d'abord l'aspect des bandes observées pour les substances azotées à l'état pur ou en solution. Nous verrons ensuite les modifications qui se produisent quand le composé est examiné à l'état de vapeur. Enfin nous comparerons nos résultats à ceux des spectres Raman et aux autres harmoniques infra-rouges, en essayant de classer ces diverses fréquences.

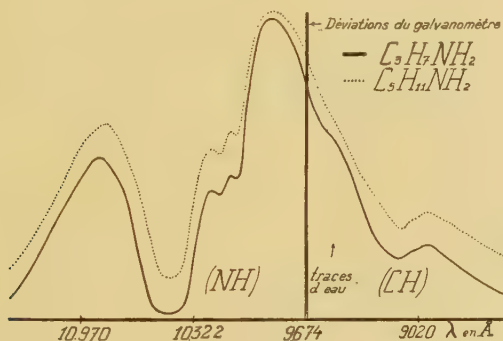
(1) Au cours de cette étude, nous désignerons par l'expression « la bande (NH) » des fréquences caractéristiques de ce groupement qui peuvent être multiples; nous distinguerons alors par le terme « composantes » ces diverses fréquences qui constituent la bande (NH).

1. — Description des bandes (NH).

Nous examinerons ici les différences spectrales essentielles entre les amines primaires, secondaires ou tertiaires, aliphatiques, aromatiques ou hétérocycliques, en soulignant l'intérêt analytique de cet examen des spectres infra-rouges. Nous verrons tout d'abord les substances pures ou dissoutes, réservant un paragraphe spécial à l'examen des vapeurs.

A. — Amines primaires (RNH^2 . ArNH^2).

a) Comme l'indiquent la figure 1 et le tableau I toutes les amines primaires aliphatiques se caractérisent par la pré-

Fig. 1 ⁽¹⁾.

sence d'une composante (NH) très intense vers 10 450 Å et de deux autres plus faibles, vers 10 168 et 10 064 Å. Dans ce qui suit, nous désignerons fréquemment par « (NH) normal » la bande voisine de 10 450 Å, bande qui se retrouve dans tous les cas où le groupement (NH) n'est pas perturbé ; cette bande

(¹) Les diverses figures présentées dans ce travail reproduisent les enregistrements tels qu'ils ont été obtenus ; on sait que la cellule à l'oxysulfure de thallium, sensible de 0,8 à 1,2 μ environ, présente un maximum de sensibilité vers 1,0 μ .

garde alors le même aspect, du point de vue intensité et largeur.

Le tableau I montre que lorsqu'on monte dans la série homologue des amines aliphatiques, la position et l'intensité des diverses composantes ne se modifient pas sensiblement.

b) Les amines primaires aromatiques présentent (fig. 2 et tableau I) à l'état liquide, deux composantes (NH =) l'une

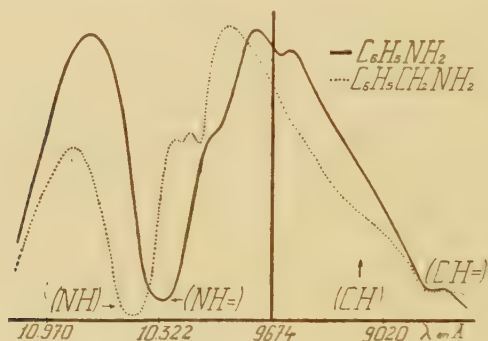


Fig. 2.

très intense vers 10 290 Å environ, l'autre plus faible vers 10 000 Å ⁽¹⁾.

Cette observation montre que sous l'influence des doubles liaisons du noyau aromatique, les composantes (NH) sont déplacées vers les fréquences élevées par rapport à celles des composés aliphatiques.

Toutefois, la figure 2 indique que la benzylamine $C_6H_5CH_2NH_2$ se comporte comme une amine aliphatique : l'influence des doubles liaisons ne se manifeste donc que lorsque le groupement NH est directement lié au noyau ⁽²⁾.

⁽¹⁾ On observe également une bande très faible vers 9642 Å.

⁽²⁾ R. Freymann a observé des phénomènes semblables pour les bandes (CH) et (CH =); par analogie, nous avons distingué les bandes (NH) et (NH =) (non perturbées ou perturbées par des doubles liaisons voisines).

TABLEAU I

Amines primaires aliphatiques.

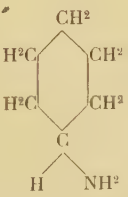
Méthylamine sol. aq. N/2	CH_3NH_2	λ 10 420 (I) ν 9 597	10 012 (?) masquée par la bande de l'eau 9 988	
Propylamine	$\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$	λ 10 455 (I) ν 9 564	10 168 (<i>f</i>) 9 835	10 064 (<i>f</i>) 9 939
Butylamine <i>n</i>	$\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$	λ 10 452 (I) ν 9 567	10 168 (<i>f</i>) 9 835	10 064 (<i>f</i>) 9 939
Butylamine <i>n</i> sol. aq. N	—	λ 10 440 (I) ν 9 574	—	—
Isobutylamine	iso	λ 10 446 (I) ν 9 573	10 168 (<i>f</i>) 9 835	10 064 (<i>f</i>) 9 939
Amylamine	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NH}_2$	λ 10 452 (I) ν 9 567	10 168 (<i>f</i>) 9 835	10 064 (<i>f</i>) 9 939
Isoamylamine	iso	λ 10 452 (I) ν 9 567	10 168 (<i>f</i>) 9 835	10 064 (<i>f</i>) 9 939
Allylamine	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{NH}_2$	λ 10 465 (I) ν 9 554	10 155 (<i>f</i>) 9 847	10 084 (<i>f</i>) 9 917
Benzylamine	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_2$	λ 10 465 (I) ν 9 554	10 175 (<i>f</i>) 9 828	10 076 (<i>f</i>) 9 924
Benzylamine sol. aq. N	—	λ 10 452 (I) ν 9 567	bandes faibles mas- quées par la bande de l'eau	
Aminocyclohexane		λ 10 517 (I) ν 9 508	10 127 (<i>f</i>) 9 875	
I = intense. <i>f</i> = faible. <i>i</i> = inflexion.				

TABLEAU I (suite)
Amines primaires aromatiques.

	Liquide pur		Solution N/2 dans CCl ⁴	
	λ	ν	λ	ν
Aniline	10 289	9 999	10 212	9 915
	9 719	10 001	9 792	10 086
Orthotoluidine	10 264	9 934	10 205	
	9 743	10 067	9 799	
Métatoluidine	10 283	9 947	10 205	
	9 725	10 053	9 799	
Paratoluidine (75° C.) fondue	10 289	9 965	10 225	
	9 719	10 035	9 780	
Orthoiodaniline	λ		10 192	
	ν		9 811	
Métaiodaniline	λ		10 192	
	ν		9 811	
Paraiodaniline	λ		10 192	
	ν		9 811	
Orthobromaniline (34° C.) fondue	10 253	9 934	10 187	9 876
	9 753	10 066	9 816	10 126
Métabromaniline	10 270	9 966	10 187	9 876
	9 737	10 034	9 816	10 126
Parabromaniline (72° C.) fondue	10 263	9 954	10 187	9 876
	9 743	10 046	9 816	10 126
Orthochloraniline	10 244	9 947	10 181	9 863
	9 763	10 053	9 822	10 139
Métachloraniline	10 257	9 947	10 181	9 869
	9 749	10 053	9 822	10 133
Parachloraniline (110° C.) fondue	10 240	9 921	10 192	9 876
	9 765	10 079	9 811	10 126
Xylidine 1,4 5	10 283	9 986		
	9 725	10 015		
Xylidine 1,3,2	10 231	9 947		
	9 774	10 053		
Xylidine 1,3 4	10 289	9 999		
	9 719	10 001		
	↑	↑	↑	↑
	Bande intense	Bande faible	Bande intense	Bande faible



a) Les amines secondaires aliphatiques (tableau II et fig. 3), montrent, comme les primaires, la bande « (NH) normal » vers 10 500 Å, mais la bande de 10 000 Å n'existe plus ; par contre, il y a apparition d'une nouvelle bande vers 10 750 Å (bande de combinaison semble-t-il (voir p. 33).

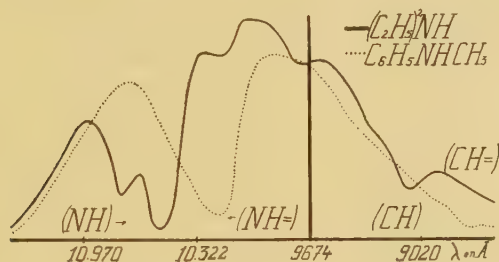


Fig. 3.

b) Les amines secondaires aromatiques présentent une très large bande dont le maximum (vers 10 212 Å), est déplacé vers les courtes longueurs d'onde par rapport aux amines secondaires aliphatiques correspondantes. Sans qu'il soit possible de la résoudre nettement, signalons la présence d'une inflexion vers 10 427 Å pour $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCH}_3$ (voir p. 33, chap. IV).

c) Nous reviendrons, dans un chapitre spécial, sur les amines secondaires hétérocycliques telles que le pyrrole et la pipéridine (v. p. 30, chap. IV). Signalons dès maintenant que l'existence de doubles liaisons dans la molécule (pyrrole par exemple) se manifeste comme précédemment par un déplacement de la bande « NH normal » vers les fréquences élevées.

TABLEAU II

Amines secondaires.

Diméthylamine sol. aq. 30 o/o	$\begin{array}{c} \text{CH}^3 \\ \text{CH}^3 \end{array} \text{NH}$	λ 10 723 (f) ν 9 326	10 452 (I) 9 567		
Diéthylamine	$\begin{array}{c} \text{C}^2\text{H}^5 \\ \text{C}^2\text{H}^5 \end{array} \text{NH}$	λ 10 756 (f) ν 9 297	10 550 (I) 9 479		
Dipropylamine	$\begin{array}{c} \text{C}^3\text{H}^7 \\ \text{C}^3\text{H}^7 \end{array} \text{NH}$	λ 10 756 (f) ν 9 297	10 504 (I) 9 520		
Dibutylamine	$\begin{array}{c} \text{C}^4\text{H}^9 \\ \text{C}^4\text{H}^9 \end{array} \text{NH}$	λ 10 762 (f) ν 9 292	10 511 (I) 9 514		
Monométhylaniline	$\begin{array}{c} \text{C}^6\text{H}_5 \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{NH}$	λ ν		10 427 (i) 9 590	10 212 (I) 9 792
Monoheptylaniline	$\begin{array}{c} \text{C}^6\text{H}_5 \\ \text{C}^3\text{H}^7 \\ \text{C}^3\text{H}^7 \end{array} \text{CH} \text{NH}$	λ ν		10 400 (i) 9 615	10 212 (I) 9 792
Pyrrole	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{N} \\ / \quad \backslash \\ \text{HC} \quad \text{CH} \\ \quad \\ \text{HC} \quad \text{CH} \end{array}$	λ ν		10 413 (i) 9 597	10 116 (I) 9 885
Pipéridine	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{N} \\ / \quad \backslash \\ \text{H}^3\text{C} \quad \text{CH}^3 \\ \quad \\ \text{H}^2\text{C} \quad \text{CH}^2 \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{H}^2 \end{array}$	λ 10 801 (f) ν 9 258	10 692 (f) 9 353	10 542 (I) 9 486	10 478 (I) 9 544



Ne présentant pas de groupement (NH) dans leur molécule, il est évident que les amines tertiaires ne doivent pas présenter la bande caractéristique de (NH). C'est ce que nous avons vérifié pour plusieurs substances comme la diéthylaniline, la pyridine... Par suite, ces composés ne feront pas ici l'objet d'une étude détaillée comme les amines primaires et secondaires. Nous serons amené cependant à examiner les mélanges d'amines tertiaires et d'alcool au sujet de la formation des composés ammoniums (chap. VI, p. 54).

D. — Amines quaternaires (voir chap. V).

E. — Diamines.

Lorsque les deux groupements NH^2 sont voisins comme dans l'hydrazine, la phénylhydrazine... quatre bandes caractéristiques de (NH) apparaissent.

Il n'y a plus que deux bandes lorsque les radicaux NH^2 sont séparés par un ou plusieurs groupements CH^2 comme dans l'éthylènediamine, la propylènediamine... (Tableau III).

L'aspect général du spectre est alors celui d'une amine primaire RNH^2 , avec cette différence qu'il n'y a que deux bandes (NH) et non trois.

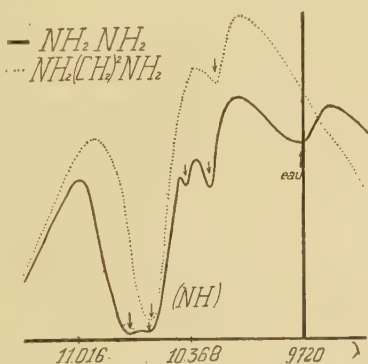


Fig. 4.

TABLEAU III

Diamines.

Hydrazine	NH_2NH_2	λ 10 607 (l) ν 9 428	λ 10 497 (l) ν 9 526	λ 10 276 (f) ν 9 731	λ 10 142 (f) ν 9 860
Monophénylhydrazine	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NHNH}_2$	λ 10 802 (l) ν 9 258	λ 10 569 (l) ν 9 462	λ 10 452 (f) ν 9 567	λ 10 258 (f) ν 9 748
Diphénylhydrazine asymétrique	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{N} - \text{NH}_2 \\ \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	λ 10 783 (l) ν 9 274	λ 10 634 (l) ν 9 403	λ 10 414 (f) ν 9 603	λ 10 234 (f) ν 9 771
Ethylènediamine (hydratée)	$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	λ ν		λ 10 477 (l) ν 9 545	λ 10 195 (f) ν 9 876
Propylènediamine	$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	λ ν		λ 10 480 (l) ν 9 542	λ 10 117 (f) ν 9 884
Urée	$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \quad \text{NH}_2 \\ \quad \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} = \text{C} \end{array}$	λ ν			λ 10 081 (l) ν 9 920
					λ 9 848 (f) ν 10 154

2. — Comparaison des spectres d'amines à l'état liquide (pur ou dissous) et à l'état de vapeur.

Le tableau IV rappelle (voir également le tableau I) que d'une façon tout à fait générale, la *dilution d'une amine* quelconque dans CCl_4 ou dans H_2O produit un déplacement sensible des composantes (NH) vers les courtes longueurs d'onde (de 10 à 100 Å environ).

TABLEAU IV

*Influence de la dilution sur la bande (NH)
des amines (λ en Å).*

Butylamine	Pure Sol. N H_2O	10 452 10 445	10 168 masqué (bande de l'eau)	10 064 masqué
Benzylamine	Pure Sol. N H_2O	10 465 10 452	10 175 masqué (bande de l'eau)	10 076 masqué
Aniline	Pure Sol. N/2 CCl_4	10 289 10 212	9 999 9 915	
Monométhyl- aniline	Pure Sol. N/2 CCl_4	10 212 10 129		

L'élévation de température peut produire le même effet ; la bande (NH $\Rightarrow$) de l'aniline par exemple, passe de 10 289 à 10 270 Å pour une variation de température de 19° à 104° C. Ces déplacements traduisent la diminution de l'influence des interactions moléculaires : la dilution ou l'agitation thermique éloignant les molécules les unes des autres, diminue leur influence mutuelle. Il faut d'ailleurs soigneusement distinguer ces interactions moléculaires (forces de Van der Waals) des associations moléculaires (liaisons hydrogène intermoléculaires) dont nous parlerons pages 56 et 63.

La suppression des interactions moléculaires doit être presque totale pour l'état de vapeur. C'est pourquoi nous avons entrepris l'étude des spectres d'absorption des amines à l'état de vapeur (36).

La figure 4 bis résume nos observations ; elle montre que, pour toutes les substances étudiées, les fréquences (NH) subissent un déplacement important vers les fréquences éle-

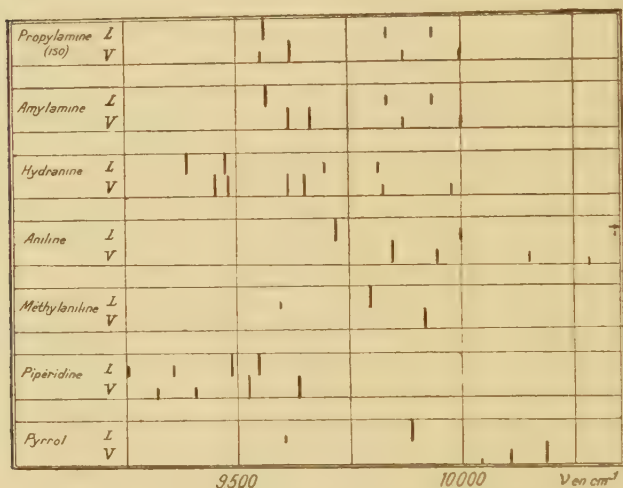


Fig. 4 bis. — Au lieu de Hydraniline, lire Hydrazine.

vées lorsqu'on passe de l'état liquide à l'état de vapeur. L'exemple de l'aniline et de la pipéridine (voir fig. 8) montre que la position des bandes pour la solution dans le tétrachlorure de carbone est intermédiaire entre les positions observées pour la substance liquide et pour la substance à l'état de vapeur (1).

Dans certains cas (hydrazine par exemple) nous avons pu

(1) Outre ces déplacements, nous avons observé deux phénomènes sur lesquels nous reviendrons plus loin : 1° les amines primaires aliphatiques présentent trois composantes (NH) tant à l'état de vapeur qu'à l'état liquide (voir p. 18) ; 2° la pipéridine à l'état de vapeur présente comme à l'état liquide, quatre composantes (NH) (v. p. 31).

décélérer un dédoublement en branches P et R, dédoublement dû à l'effet de rotation des molécules; toutefois, la dispersion utilisée ne nous a pas permis d'étudier les raies qui composent ces branches P et R.

3. — Classification des bandes et relation avec les spectres Raman et les autres harmoniques infra-rouges.

Ellis (17, 18, 19) a montré que les diverses bandes harmoniques caractéristiques de la fréquence (NH) de valence de l'ammoniaque peuvent être classées à l'aide de la formule de Kratzer $\nu_n = n\nu_0(1 - nx)$ où n représente le numéro de l'harmonique et x un terme correctif dû à l'anharmonicité de la vibration.

Les valeurs de ν_n correspondant à $n = 1, 2, 3, 4 \dots$ fournissent les fréquences du fondamental et des 1^{er}, 2^e, 3^e harmoniques.

Costeanu et Barchewitz (14) ont indiqué, pour deux des composantes de NH³, les formules suivantes :

$$\begin{aligned}\nu_n &= 3\,406\,n - 73,3\,n^2 \\ \nu_{n'} &= 3\,475\,n' - 68\,n'^2.\end{aligned}$$

Dans ce qui suit, utilisant nos résultats et ceux d'autres auteurs, nous essaierons de classer les bandes des amines, pour divers exemples typiques. Dans la plupart des cas, nous avons effectué le calcul de ν_0 et de x pour $n = 3$ (d'après nos résultats) et $n = 4$ (d'après M. Barchewitz ⁽¹⁾); nous avons ensuite comparé les valeurs ainsi calculées pour ν_1 et ν_2 aux données expérimentales de l'effet Raman et du 1^{er} harmonique infra-rouge (interpolées d'après Wulf et Liddel (74) ou déterminées par M. Yeou Ta ⁽¹⁾).

D'autre part, d'après ces valeurs de ν_0 et x , nous avons pu

(1) Nous remercions MM. Barchewitz et Yeou Ta qui nous ont obligeamment communiqué certains de leurs résultats non encore publiés.

obtenir un ordre de grandeur de la valeur de la chaleur de dissociation en utilisant les formules indiquées notamment par Kohlrausch (44 bis) et Mizushima (50) :

$$D = \frac{hcN}{1\,000\text{ J}} \frac{\nu_0}{4x}$$

$$h = 6,55 \times 10^{-27}$$

$$c = 3 \times 10^{10}$$

$$N = 6,06 \times 10^{23}$$

$$J = 4,18 \times 10^7$$

$$\frac{hcN}{1\,000\text{ J}} = 28,487 \times 10^{-4}$$

∴

Amines primaires aliphatiques.

Butylamine.

n	Calculé	Observé	n'	Calculé	Observé
1	3 345	3 317	1	3 400	3 371
2	6 534	≃ 6 560	2	6 679	≃ 6 720
3	9 567	9 567	3	9 835	9 835
4	12 444	12 444	4	12 870	12 870
$\nu_n = 3\,423\,n\,(1 - 0,02279\,n)$ $\nu_{n'} = 3\,461\,n\,(1 - 0,01758\,n)$ $D \doteq 107\text{ K cal.}$ $D \doteq 140\text{ K cal. (?)}$					

(Pour le calcul de $\nu_{n'}$, les valeurs 9 835 et 12 870 ont été adoptées, l'autre composante ne convenant pas).

On voit que la valeur calculée pour le fondamental de 3 317 cm.⁻¹ est assez satisfaisante; il est toutefois curieux que cette valeur soit toujours inférieure de 30 cm.⁻¹ environ de la valeur observée. Ce décalage existe pour presque toutes les amines examinées.

Alors que la plupart des auteurs n'ont observé dans l'effet Raman que deux composantes (NH) ⁽¹⁾, nous avons décelé *trois composantes dans le spectre infra-rouge*. On pourrait croire que l'une d'elles n'est qu'une bande (CH) très faible; cependant, l'intensité de ces composantes ne varie pas quand on monte dans la série homologue, ce qui n'est pas le cas pour les bandes (CH). Un autre argument plus convaincant en faveur de l'existence de trois composantes (NH) résulte de l'examen de l'amylamine à l'état de vapeur: il y a nettement trois composantes; or, sous l'épaisseur utilisée (1 m., 2 atmosphères environ), les bandes (CH) n'apparaissent pas. Rappelons que les deux bandes observées dans l'effet Raman correspondraient, selon la théorie classique (11, 12), aux vibrations symétriques et antisymétriques du groupement NH²; il n'y a donc pas de raison théorique de trouver plus de deux composantes et notre observation* est difficile à expliquer.

..

Benzylamine.

<i>n</i>	Calculé	Observé	<i>n'</i>	Calculé	Observé
1	3 354	3 311	1	3 413	3 385
2	6 539		2	6 689	
3	9 554	9 554	3	9 828	9 828
4	12 398	12 398	4	12 829	12 829
5	15 071	15 086	5		
$\nu_n = 3\,440\,n\,(1 - 0,02476\,n)$ $\nu_{n'} = 3\,482\,n\,(1 - 0,01974\,n)$ $D = 99\text{ K cal.}$ $D = 126\text{ K cal.}$					

(1) Signalons cependant que Kohlrausch (44 *ter*) indique la possibilité du dédoublement de la raie Raman 3 310 cm.⁻¹.

L'examen des différents harmoniques, en accord avec nos résultats, confirme que la benzylamine se comporte comme une amine aliphatique. Ce résultat s'accorde d'ailleurs avec les propriétés chimiques de cette substance.

∴

Amines primaires aromatiques.

Aniline.

<i>n</i>	Calculé	Observé	$\nu_n = 3\,490\,n\,(1 - 0,02390\,n)$ $D \approx 104\,\text{K cal.}$
1	3 406	3 360	
2	6 646	$\approx$ 6 690	
3	9 719	9 719	
4	12 625	12 625	
5	15 364	15 361	

Nous n'avons pu classer que la bande la plus intense $9\,719\,\text{cm}^{-1}$.

Comme pour le troisième harmonique, on voit que les divers harmoniques (NH =) de l'aniline sont déplacés vers les fréquences élevées par rapport à ceux des amines aliphatiques. Le tableau suivant met en parallèle ce phénomène pour (CH), (CH =) et (NH), (NH =).

TABLEAU IV

<i>n</i>	Hexane (CH)	Benzène (CH =)	Butylamine (NH)	Aniline (NH =)
1	2 915	3 080	3 317	3 360
2	5 730	5 970	$\approx$ 6 560	$\approx$ 6 990
3	8 368	8 755	9 567	9 719
4	10 870	11 487	12 444	12 625
	$\uparrow$ $\uparrow$ valeurs moyennes			

D'autre part, il faut souligner l'intérêt que présente ce déplacement du point de vue de la chimie analytique pour distinguer le caractère saturé ou non saturé de la molécule. Ce décalage est dû aux doubles liaisons, puisqu'il se produit tant pour les composés éthyléniques que benzéniques; l'exemple de la benzylamine *prouve que les doubles liaisons doivent se trouver au voisinage immédiat de (CH) ou (NH) pour produire leur effet perturbateur.*

En outre, pour les bandes (NH) comme pour les bandes (CH), ce sont les doubles liaisons de la molécule même qui influencent l'oscillateur et non les doubles liaisons des molécules avoisinantes; il n'en est pas de même pour l'oscillateur (OH) (22).

..

Amines secondaires aliphatiques.

Diéthylamine.

<i>n</i>	Calculé	Observé	$\nu_n = 3\,453\,n (1 - 0,02829\,n)$ $D = 87\text{ K cal.}$
1	3 355	3 315	
2	6 515		
3	9 479	9 479	
4	12 248	12 248	

L'effet Raman et le premier harmonique (NH) ne montrent qu'une composante pour les amines secondaires aliphatiques, et il y a deux composantes pour les deuxième et troisième harmoniques, à l'état liquide. Il est vraisemblable qu'il s'agit ici d'une bande de combinaison.

..

Amines secondaires hétérocycliques.*Pipéridine.*

n	Calculé	Observé	n'	Calculé	Observé
1	3 265		1	3 235	
2	6 351		2	6 352	
3	9 258	9 258	3	9 353	9 353
4	11 985	11 985	4	12 237	12 237

n''	Calculé	Observé	n'''	Calculé	Observé
1	3 310	3 307	1	3 334	3 339
2	6 472	6 466 (Yeou Ta)	2	6 516	6 514 (Yeou Ta)
3	9 486	9 486	3	9 544	9 544
4	12 352	12 352	4	12 421	12 421

$\nu_n = 3\ 355\ n\ (1 - 0,02675\ n)$	$D \doteq 89\ \text{K cal.}$
$\nu_{n'} = 3\ 293\ n\ (1 - 0,01774\ n)$	$D' \doteq 132\ \text{—}$
$\nu_{n''} = 3\ 384\ n\ (1 - 0,02187\ n)$	$D'' \doteq 110\ \text{—}$
$\nu_{n'''} = 3\ 410\ n\ (1 - 0,02231\ n)$	$D''' \doteq 109\ \text{—}$

L'accord entre les résultats expérimentaux et théoriques est excellent pour les raies intenses 3 307 et 3 339 cm.^{-1} ; les raies faibles 3 265 et 3 235 n'ont pas encore été observées dans l'effet Raman.

CHAPITRE III

LE MOMENT POLAIRE DES GROUPEMENTS SUBSTITUÉS ET LE DÉPLACEMENT DES BANDES (NH)

La théorie mécanique des vibrations interatomiques fait intervenir essentiellement la masse des atomes vibrants, délaissant partiellement le rôle des charges électriques des groupements contenus dans la molécule. R. Freymann a montré qu'en substituant, sur le noyau benzénique, des groupements NH^2 , CH^3 ou I, Br, Cl, NO^2 les bandes ($\text{CH}=\text{}$) du benzène se déplacent (22). Suivant que le groupement substitué est électropositif ou électronégatif, les bandes se déplacent vers les fréquences basses ou élevées. *Ce n'est donc pas la masse mais le moment électrique du groupement substitué qui intervient dans ce déplacement.*

Il était intéressant d'étendre les observations précédentes à un autre groupement que ($\text{CH}=\text{}$). Nous avons donc été conduit à examiner les déplacements de ($\text{NH}=\text{}$) sous l'influence de divers groupements voisins. Les nombreux dérivés ortho, méta et para de l'aniline se prêtaient particulièrement bien à cette étude ; nous avons également examiné l'influence des groupements $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}=\text{O}$ et OH sur l'oscillateur (NH).

1. — Dérivés substitués de l'aniline.

Nous avons montré p. 10 qu'en passant d'une amine aliphatique à une amine aromatique les bandes (NH) se déplacent de 100 à 200 Å environ vers les courtes longueurs

d'onde. Ceci est un effet du premier ordre, dû au moment polaire des liaisons ($C \equiv C$). En outre, on décèle pour les amines aromatiques un effet du deuxième ordre (déplacement inférieur à 50 Å) lorsque ($NH \equiv$) subit l'influence de divers groupements o. m. ou p substitués.

Dans la figure 5 et le tableau VII nous avons indiqué les déplacements $\Delta\nu$ des bandes ($NH \equiv$) par rapport à la bande correspondante de l'aniline (à 9719 cm.^{-1}); les traits pleins correspondent aux substances à l'état pur, les pointillés aux mêmes substances en solution $N/2$ dans CCl^4 . Nous avons adjoint à nos mesures antérieures les résultats obtenus dans une étude effectuée par Mlle Glotz (37 bis) sur les phénylène-diamines et nitranilines.

TABLEAU VII

	Aniline	NH ² en ortho					
		NH ²	CH ³	I	Br	Cl	NO ²
Corps pur Sol. N/2 dans CCl ⁴	o	+ 98	— 24		— 34	— 44	— 92
	o		— 7	— 19	— 24	— 30	
	Aniline	NH ² en méta					
		NH ²	CH ³	I	Br	Cl	NO ²
Corps pur Sol. N/2 dans CCl ⁴	o		— 6		— 18	— 30	— 85
	o		— 7	— 19	— 24	— 30	
	Aniline	NH ² en para					
		NH ²	CH ³	I	Br	Cl	NO ²
Corps pur Sol. N/2 dans CCl ⁴	o		o		— 24	— 49	
	o		— 12	— 19	— 17	— 19	

Il résulte du tableau VII que l'effet électrostatique sur (NH) d'un groupement substitué X est particulièrement marqué en ortho, moins en méta et encore moins en para. La distance spatiale entre NH et X à l'intérieur de la molécule, doit donc jouer un rôle primordial dans ce cas.

D'autre part, comparons, pour une position donnée (ortho ou méta ou para), le déplacement pour divers substituants. Le groupement NH_2 , électropositif, produit un déplacement



Fig. 5.

vers les grandes longueurs d'onde ⁽¹⁾ alors que les groupements I, Br, Cl, NO_2 électronégatifs, produisent un déplacement en sens inverse. En outre, les déplacements ont bien lieu dans le sens des moments polaires de ces groupements respectifs. C'est un déplacement de même sens que celui présenté par les bandes ($\text{CH}=\text{}$) du benzène (voir fig. 5).

En résumé, *les déplacements de la bande (NH) sont liés au moment polaire des groupements substitués et non à leur masse* (5,22).

⁽¹⁾ Le groupement (CH_3) fait toutefois exception. Il produit un déplacement vers les basses fréquences pour ($\text{CH}=\text{}$), vers les hautes fréquences pour ($\text{NH}=\text{}$). Cela tendrait à montrer que CH_3 est électropositif par rapport à ($\text{CH}=\text{}$) mais électronégatif par rapport à ($\text{NH}=\text{}$).

Si pour les composés disubstitués, l'accord est moins satisfaisant, il ne faut pas perdre de vue cette différence essentielle entre les données des mesures de moments électriques et celles des spectres infra-rouges : les données des moments électriques correspondent à l'examen de l'ensemble des molécules ; les spectres infra-rouges sont liés aux phénomènes électriques qui se passent au sein même de la molécule.

2. — Influence des groupements ($C = C$), ($C = O$) et (OH).

a) On a vu précédemment que le déplacement important des bandes ($NH=$) de l'aniline par rapport au « (NH) normal



Fig. 6.

mal » est lié à l'influence du moment polaire de ($C = C$) sur l'oscillateur (NH).

b) Le groupement ($C = O$) produit un effet de même sens et, approximativement, de même grandeur que ($C = C$). Alors que le « (NH) normal » s'observe vers 1μ ou 4 environ, la plupart des amides $HCONH^2$, CH^3CONH^2 , NH^2CONH^2 .. présentent cette bande vers 1μ (voir tableau VIII, p. 51).

c) Comme on pouvait le prévoir, le groupement (OH) dans l'hydroxylamine (NH^2OH) produit un effet de sens inverse des précédents.

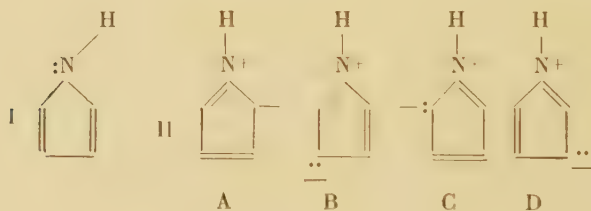
Nous avons donc, ici encore, trois exemples d'influence du caractère électronégatif ou positif du radical substituant, exemples résumés dans la figure 6.

Rappelons que Barchewitz a confirmé et étendu cette conception de l'influence du moment électrique pour un grand nombre de dérivés halogénés des carbures (3, 4 *bis*). De même, Kohlrausch, pour expliquer les déplacements des raies Raman ($C=O$) sous l'influence de divers groupements voisins, admet aussi l'influence du moment polaire de ceux-ci.

CHAPITRE IV

HYPOTHÈSE DE L'EXISTENCE DE PLUSIEURS FORMES MOLÉCULAIRES POUR DIVERS COMPOSÉS AZOTÉS

Pauling, utilisant les résultats de Wulf et Liddel, a été conduit à admettre, l'existence de plusieurs formes de pyrrole (54). Les beaux travaux relatifs à l'effet Ramande Bonino et de ses collaborateurs ont conduit aux mêmes conclusions. La molécule de pyrrole serait en résonance entre la structure classique où l'hydrogène se trouve hors du plan du noyau (forme non « coplanaire ») et les quatre structures suivantes où l'hydrogène est dans le plan du noyau (forme « coplanaire »).



1. — Pyrrole.

Nos résultats relatifs au deuxième harmonique sont en bon accord avec ceux de Wulf et Liddel (premier harmonique). Le pyrrole liquide montre une bande très intense à 10116 Å

(fig. 7) et une légère inflexion à 10 413 Å, située vers les basses fréquences par rapport à la bande principale (1).

L'inflexion observée se trouvant approximativement dans la position du « (NH) aliphatique normal », peut être attribuée au groupement NH peu perturbé (2) (forme II A, etc.); par contre, la composante intense à 10 116 Å, serait le (NH =) sensible aux deux liaisons C = C voisines (forme I). Ces résultats semblent donc s'accorder avec l'interprétation de Pauling. Toutefois deux difficultés subsistent : 1° les formes II B et D laisseraient prévoir l'existence d'une troisième bande que nous n'avons pas observée pour l'état liquide; 2° il est vrai que le spectre de la vapeur de pyrrole (fig. 7) montre trois bandes vers 9 818, 9 890 et 9 961 Å (cette dernière bande est très faible). Mais les positions des deux dernières ne correspondent pas à l'inflexion de 10 413 Å qui existe dans le liquide.

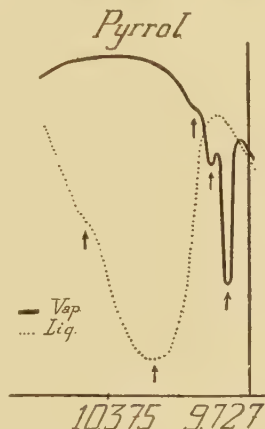


Fig. 7.

2. — Pipéridine.

Nous avons pu mettre en évidence un autre exemple de substance présentant plusieurs composantes (NH), alors qu'il

(1) Cependant, l'effet Raman ne présente pas de raie correspondant à cette inflexion; mais étant donné l'accord de nos résultats avec ceux du premier harmonique, l'absence de raie Raman ne doit être due qu'à des difficultés techniques.

(2) Contrairement à C = C la liaison (C = N) ne modifie pas sensiblement la fréquence (NH); c'est ainsi que pour $\text{C}^6\text{H}^5\text{C} \begin{smallmatrix} \text{OC}^2\text{H}^5 \\ \text{=NH} \end{smallmatrix}$ la bande « NH normal » est à 10 455 Å environ.

Il y a un seul atome d'hydrogène lié à l'azote dans la molécule : la pipéridine. Comme le montre la figure 8, on observe quatre bandes nettement séparées. Etant donné l'intérêt de ce problème, nous avons été conduit à modifier les conditions expérimentales, dans l'espoir d'observer une modification

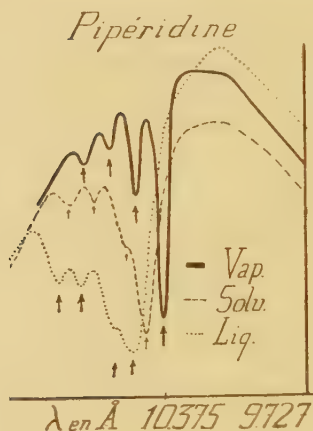


Fig. 8.

de l'aspect de ces composantes : 1° variation de la température entre -3° et $+97^{\circ}$ C ; 2° étude en solution dans CCl_4 jusqu'à la concentration de 0,5 o/o (sous une épaisseur de 50 cm.) ; 3° étude à l'état de vapeur (sous une épaisseur de 1 m. et une pression d'une à deux atmosphères).

Dans tous les cas, la seule modification observée consiste en des déplacements plus ou moins grands des composantes (voir p. 17), manifestant la destruction des inter-

actions moléculaires (suppression ou diminution des forces de Van der Waals); *mais dans tous les cas les quatre composantes persistent* (fig. 8).

En ce qui concerne l'effet Raman, rappelons l'existence de deux raies, à 3307 et 3339 cm^{-1} (6,7, 68), alors que toutes les amines secondaires ne possèdent qu'une raie. Espérant mettre en évidence d'autres composantes, nous avons repris l'étude de la pipéridine, mais nous n'avons décelé que les fréquences déjà connues à 3304 et 3338 cm^{-1} ; il conviendrait de reprendre cette expérience avec un spectrographe de grande dispersion (voir p. 24).

Quoi qu'il en soit, les résultats précédents peuvent encore s'interpréter suivant la conception de Pauling : l'existence d'un équilibre entre plusieurs formes moléculaires de la pipé-

ridine. On pourrait admettre par exemple la présence de diverses formes « coplanaire » et « non coplanaire ».

3. — Amines secondaires.

On a vu p. 13 que la large bande des amines secondaires aromatiques (monométhylaniline) semble présenter deux composantes dont l'une est mal résolue. L'hypothèse de deux formes pourrait encore s'appliquer ici : dans une partie des molécules la bande (NH) ne serait pas affectée par les doubles liaisons benzéniques (inflexion vers les basses fréquences) et pour la majorité des molécules, il y aurait influence des doubles liaisons (composante vers les fréquences élevées). Toutefois, la monométhylaniline ne présente à l'état vapeur qu'une composante bien définie vers 10 085 Å.

CHAPITRE V

PHÉNOMÈNE DE DISSIMULATION POUR L'AZOTE TÉTRACOORDONNÉ

Lorsque nous avons commencé, en 1934, des recherches sur les spectres d'absorption infra-rouges, nous nous proposons d'étudier les spectres de solutions d'acide chlorhydrique dans différents solvants. Cette question nous a conduit à étudier les mélanges $\text{NH}_3 + \text{HCl}$ et, de là, à l'observation du phénomène de dissimulation que l'on peut énoncer ainsi : *la bande caractéristique des vibrations (NH), intense pour NH_3 et les composés renfermant NH^2 ou NH disparaît ou s'affaiblit considérablement pour les solutions aqueuses ou l'azote est tétracoordonné.*

Nous examinerons successivement le cas des sels minéraux d'ammonium, des chlorhydrates d'amines organiques, des ammines complexes de Co, Cu, Ag, Pt; nous appliquerons ensuite ces résultats à l'étude de la structure des solutions ammoniacales et des amino-acides. Enfin nous comparerons nos résultats à ceux obtenus ultérieurement par d'autres auteurs.

1. — Sels d'ammonium $\text{NH}_4^+ + \text{X}^-$.

A) Infra-rouge.

En ajoutant dans une solution aqueuse d'ammoniaque (12 N) des quantités croissantes d'acide chlorhydrique on

voit les diverses composantes de la bande caractéristique de (NH) s'affaiblir graduellement et disparaître totalement pour la concentration correspondant à la neutralisation ⁽¹⁾. C'est ce que montre la figure 9.

De même, si l'on examine le spectre du chlorure d'ammonium en solution aqueuse, on n'observe aucune bande (NH). Ce résultat a été confirmé pour les solutions salines suivantes :

— $\text{Cl}(\text{NH}^+)$ 28 o/o, $\text{NO}_3(\text{NH}^+)$ 50 o/o, $\text{SO}_4(\text{NH}^+)_2$ 60 o/o, $\text{CH}_3\text{COO}(\text{NH}^+)$ 30 o/o, $\text{C}_2\text{O}_4(\text{NH}^+)_2$ (sol. saturée).

Dans toutes ces solutions aqueuses renfermant le radical (NH^+) la bande infra-rouge (NH) n'apparaît pas.

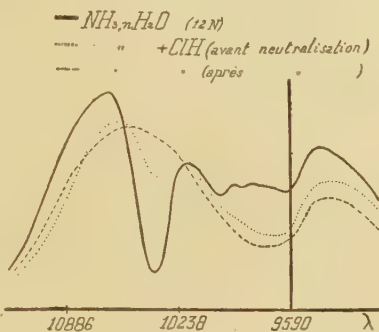


Fig. 9.

B) Effet Raman.

Les renseignements précédents fournis par les enregistrements infra-rouges demandaient à être confirmés par l'examen du spectre Raman des mêmes substances. En effet, certains travaux (62) semblaient en contradiction avec nos résultats. En réalité, la comparaison que nous avons faite entre les spectres Raman d'une solution ammoniacale et d'une solution de chlorure d'ammonium contenant chacune 105 g. de NH_3 par litre a confirmé les données de l'infra-rouge. La figure 10 A et B donne la reproduction de deux

⁽¹⁾ La disparition de la bande est liée à la présence des ions H^+ de HCl et non pas à Cl^- puisqu'en dissolvant du chlorure de potassium dans des solutions ammoniacales la bande NH persiste.

spectres Raman : on voit en A des raies intenses et nettes pour $\text{NH}^3\text{NH}_2\text{O}$ à 3 220, 3 313, 3 386 cm^{-1} ; par contre, en B, la solution de NH_4Cl ne présente que les larges bandes de l'eau vers 3 200 et 3 400 cm^{-1} . La figure 10 C représente NH_4Cl cristallisé.

Note ajoutée à la correction des épreuves. — Depuis la rédaction de ce travail, nous avons complété les recherches exposées ci-dessus ; on se reportera aux *C. R.*, 1938, 207, p. 728. Nous avons étudié notamment NO^3NH^4 cristallisé, fondu, et en solution aqueuse à 600 g. pour 100 cm^3 d'eau. Indiquons seulement ici que : 1° le spectre Raman de cette solution très concentrée montre des bandes NH , moins intenses d'ailleurs que dans le cristal ou le corps fondu ; ces bandes disparaissent par dilution ; 2° dans l'infra-rouge, une bande apparaît nettement vers 1 μ .06 pour la solution très concentrée. Mais, ici également, cette bande disparaît complètement par dilution. Ainsi, une solution contenant 100 g. de NO^3NH^4 pour 110 cm^3 de solution montre la bande de 1 μ .06 sous 5 cm. d'épaisseur ; cependant, *cette bande disparaît complètement pour une solution diluée de moitié, examinée sous une épaisseur double.* Le phénomène de dissimulation est donc lié à la dissociation de l'électrolyte dans la solution aqueuse ; ces résultats récents ne sont donc pas en contradiction avec nos travaux antérieurs, mais confirment, au contraire, l'existence du phénomène de dissimulation.

∴

2. — Chlorhydrates d'amines $\text{RNH}^3 + \text{X}^-$.

A) Infra-rouge.

La disparition de la bande (NH) dans les sels d'ammonium aurait pu être liée à la symétrie du groupement $\text{NH}^4 +$. Il

n'en est rien puisque les chlorhydrates d'amines $\text{RNH}^3 + \text{Cl}^-$ ne présentent pas davantage la bande NH.

Alors que l'hydrazine en solution aqueuse présente plusieurs bandes intenses (fig. 11), le monochlorhydrate d'hydrazine $\text{NH}^2\text{NH}^2, \text{HCl}$ où une seule fonction amine est blo-

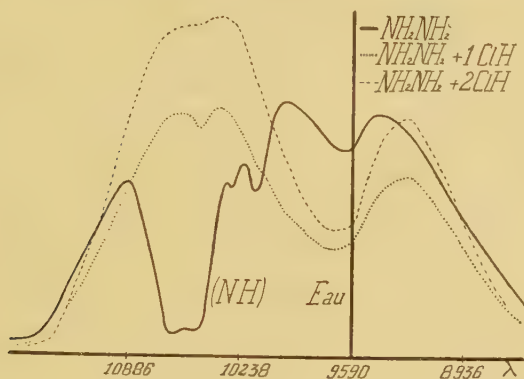
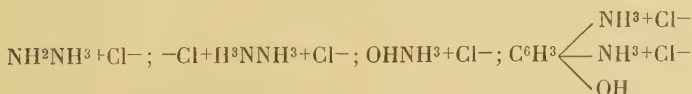


Fig. 11.

quée, ne montre qu'une faible composante à 10 500 Å. Pour le dichlorhydrate $\text{NH}^2\text{NH}^2, 2\text{HCl}$ où les deux fonctions sont chlorhydratées, la disparition des bandes (NH) est presque totale.

De même, dans le chlorhydrate d'hydroxylamine ($\text{NH}^2\text{OH}.\text{HCl}$ sol. aq. 40 o/o) et le chlorhydrate de diamino-phénol (sol. aq. 20 o/o) la bande (NH) n'apparaît pas. Rappelons que Mlle Glotz (37 bis) a confirmé ces conclusions par l'examen du chlorhydrate d'orthophénylènediamine.

Ainsi, par analogie avec les sels d'ammonium, on formulera comme suit les chlorhydrates précités :



au lieu des formules dualistiques employées couramment.

Le phénomène de dissimulation est sans doute tout à fait général pour tous les chlorhydrates en solution aqueuse qui doivent donc satisfaire aux formules précédentes.

B) Effet Raman.

Comme pour les sels d'ammonium, nous avons tenu à vérifier par les spectres Raman, la disparition des composantes (NH) pour $\text{RNH}^3 + \text{Cl}^-$ dans les solutions aqueuses.

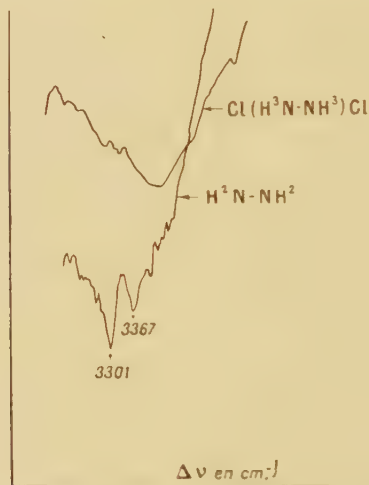


Fig. 12. — Lire : $-\text{Cl} + \text{H}^3\text{NNH}^3 + \text{Cl}-$.

Sur la figure 12, on voit que les raies 3 301 et 3 367 cm.^{-1} , intenses pour NH^2NH^2 disparaissent pour $-\text{Cl} + \text{H}^3\text{NNH}^3 + \text{Cl}-$.

L'hydroxylamine et le chlorhydrate d'hydroxylamine présentent la même différence spectrale (1).

(1) Il est important de souligner que, d'après Mme Ramart-Lucas (61), les spectres ultra-violetes de l'aniline et du chlorhydrate d'aniline sont également très différents.

3. — Complexes aminés.

A) Cobaltamines.

Ayant établi que la fréquence (NH) disparaît pour $\text{RNH}^3 + \text{Cl}^-$ il était intéressant d'étudier les complexes aminés où plusieurs molécules NH^3 ou $\text{NH}^2\text{CH}^2\text{CH}^2\text{NH}^2$ entrent

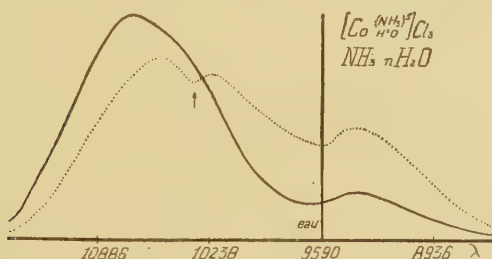
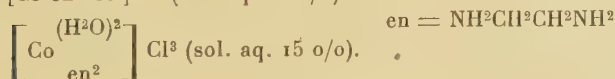
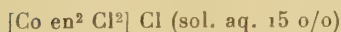
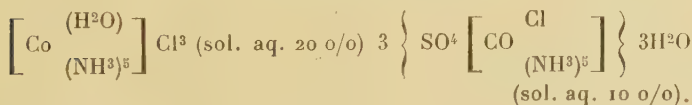


Fig. 13 A.
Co

dans le complexe minéral : la tétracoordination de l'azote s'y manifestait-elle aussi par la disparition de la bande (NH) ? Cette étude a été faite sous la direction de M. le professeur P. Job, qui avait préparé certains complexes du cobalt très solubles (il convenait en effet que ces complexes contiennent une quantité suffisante de NH^3 ou $\text{NH}^2\text{CH}^2\text{CH}^2\text{NH}^2$ pour affirmer qu'une solution ammoniacale de même concentration présentait bien la fréquence (NH)).

Nous avons examiné les cobaltamines suivantes :



Pour toutes ces ammines, la bande (NH) *n'apparaît pas ou est extrêmement faible*. La figure 13 A permet de comparer une solution de $\left[\text{Co} \begin{smallmatrix} \text{H}_2\text{O} \\ (\text{NH}_3)_5 \end{smallmatrix} \right] \text{Cl}^3$ contenant 63 g. de NH_3 par litre et une solution ammoniacale, qui en contient 67 g. par litre ; la disparition est presque totale.

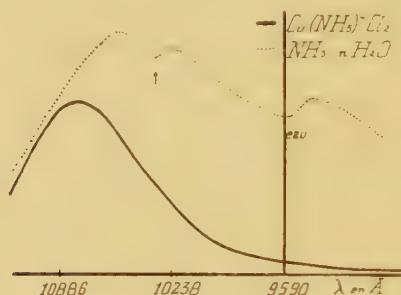


Fig. 13 B.

Cu

B) Les cupriammines.

Les cupriammines forment des complexes imparfaits, peu dissociés en solution. Nous avons examiné :

$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}^2$ (sol. aq. 50 0 0) ⁽¹⁾ (voir fig. 13 B) et $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}^2$ (sol. aq. 15 0 0). Si ces complexes absorbent fortement jusqu'à 0 μ 98 environ — bande électronique — ils sont suffisamment transparents vers 1 μ 02 pour que l'on soit assuré de la disparition de la vibration (NH).

C) Solutions ammoniacales de nitrate d'argent.

Par contre, on sait que le complexe formé par dilution du nitrate d'argent dans l'ammoniaque n'est pas stable ; en

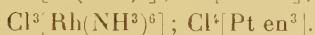
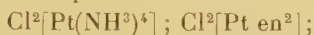
⁽¹⁾ Préparé par addition d'ammoniaque dans le sel de cuivre jusqu'à disparition de la teinte bleue.

accord avec ce fait, la bande (NH) apparaît nettement pour ces solutions.

..

D) Complexes du platine et du rhodium.

La coloration des cobaltammines et des cupriammines rend difficile l'étude des spectres Raman de ces complexes ; les parties bleue et violette du spectre visible sont en effet fortement absorbées. Par contre, les ammines du platine et du rhodium, incolores, se prêtent bien à l'examen des spectres Raman, comme l'a montré M. J. P. Mathieu (49 bis) par l'étude des complexes suivants :



M. J. P. Mathieu, en parfait accord avec nos résultats, est

arrivé à cette conclusion : les fréquences de valence caractéristiques du groupement (NH) n'apparaissent pour aucun des complexes amminés alors que, pour une même teneur en ammoniacale, une solution ammoniacale montre nettement la raie $3\,365\text{ cm}^{-1}$.

Cependant, certains auteurs (7 bis, 68 bis), ayant étudié d'autres complexes, ont signalé la présence des fréquences $3\,365$ et $3\,430\text{ cm}^{-1}$ caractéristiques de (NH). L'existence du phénomène de dissimulation se trouvait donc mise en doute par ces expériences. Aussi avons-nous repris, en collaboration avec M. J. P. Mathieu, l'étude des complexes $\text{Cl}^2[\text{Pt}(\text{NH}^3)^3\text{py}]$ et $\text{Cl}^2[\text{Pt}(\text{NH}^3)^2\text{py}^2]$ cis (py = pyridine), $\text{Cl}^2[\text{Pt}(\text{NH}^3)^4]$ et $\text{Cl}^3[\text{Rh}(\text{NH}^3)^6]$ (1) examinant conjointement

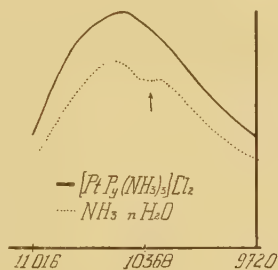


Fig. 14.

(1) Ces complexes ont été préparés par M. J. P. Mathieu, par la méthode classique de Jörgensen.

les spectres Raman et infra-rouges (¹). Les résultats obtenus ont été décrits par ailleurs (34). Nous en retiendrons seulement (fig. 14) que la bande (NH) n'apparaît ni pour $\text{Cl}^2[\text{Pt}(\text{NH}^3)_4\text{py}]$ ni pour $\text{Cl}^2[\text{Pt}(\text{NH}^3)_2\text{py}^2]$, que ce soit pour la même concentration, ou pour une concentration supérieure à celle utilisée par d'autres auteurs (68 bis).

4. — Applications du phénomène de dissimulation.

L'ensemble des résultats développés dans les trois paragraphes précédents permet de considérer comme générale la règle suivante : *pour tout composé où l'azote est trivalent la bande (NH) apparaît très intense ; on ne l'observe pas ou elle est très faible pour les solutions aqueuses des composés où l'azote est tétracoordonné*. En conséquence, la présence ou l'absence de la bande infra-rouge (ou de la raie Raman) peut renseigner le chimiste sur la structure de molécules dont la formule est imparfaitement établie. Deux exemples typiques nous seront fournis par : A) les solutions aqueuses d'ammoniaque ; B) les amino-acides.

A) Solutions aqueuses d'ammoniaque.

Il est classique de représenter les solutions aqueuses d'ammoniaque par la formule NH^3OH . Cependant, se basant sur des mesures de tensions de vapeur, divers auteurs (53) ont proposé d'écrire $\text{NH}^3_n\text{H}^2\text{O}$.

Les spectres infra-rouges permettent de trancher la question : en effet, si les solutions ammoniacales étaient formées exclusivement de molécules NH^3OH où l'azote est tétracoor-

(¹) Pour nous assurer que l'irradiation ultra-violettes des complexes ne les détruisait pas (avec libération d'ammoniaque), les spectres infra-rouges ont été enregistrés avant et après les longues poses nécessitées par l'effet Raman. Dans aucun cas nous n'avons observé de différence.

donné), la bande (NH) ne devrait pas apparaître. Comme, au contraire, elle est très intense, il est logique de supposer *que la majorité des molécules existe sous la forme* $\text{NH}^3\text{nH}^2\text{O}$. Notons toutefois que s'il y a un équilibre entre les formes $\text{NH}^3\text{nH}^2\text{O}$ et NH^4OH , la proportion de cette dernière doit être très faible.

M. le professeur G. Urbain nous a suggéré un autre exemple d'application du phénomène de dissimulation à la connaissance de la structure moléculaire : l'étude des amino-

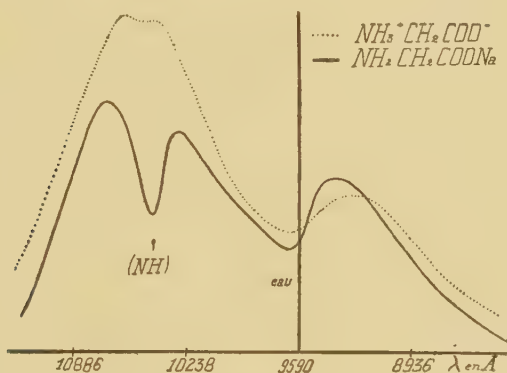


Fig. 15.

acides, que nous avons faite en collaboration avec M. Rumpf (24). On sait que les amino-acides, tels que le glycocolle ou la taurine, renferment dans la même molécule un groupement acide et un groupement basique. La structure de ces composés amphotères avait déjà fait l'objet de nombreuses recherches d'ordre chimique et physico-chimique (63). La spectrométrie infra-rouge a confirmé, d'une façon très simple, les conclusions auxquelles avaient conduit ces recherches antérieures.

La figure 15 montre que le glycocolle en solution aqueuse 20 o/o ne présente pas la bande (NH) ; au contraire, une solution basique de glycocollate de sodium, de même concentration, montre une bande très nette à 10 439 Å. Le glycocolle en solution aqueuse répond donc à la formule $\text{NH}^3+\text{CH}^2\text{COO}^-$ (où l'azote est tétracoordonné), alors que le glycocollate de sodium en solution aqueuse a pour formule $\text{NH}^2\text{CH}^2\text{COO}^- \text{Na}^+$.

Comme le glycocolle, la *taurine* (en solution aqueuse) ne montre pas la bande (NH) et s'écrira donc $\text{NH}^3+\text{CH}^2\text{SO}_3^-$. Par contre, la bande apparaissant par introduction d'une base (lithine) dans la solution, le sel de lithium sera représenté par $\text{NH}^2\text{CH}^2\text{SO}_3^- \text{Li}^+$.

Enfin, signalons que la paratoluènesulfamide — solution aqueuse 8 o/o dans l'alcool à 96 o/o — ne montre pas la bande (NH), alors que son sel de Na (même concentration dans l'alcool à 80 o/o) présente la bande (NH) à 10 497 Å.

En résumé, l'observation du phénomène de dissimulation dans le proche infra-rouge peut permettre, par une méthode très simple, d'établir la structure des amino-acides dans des cas où la formule n'est pas encore parfaitement établie. Ce point méritait d'être souligné, étant donné le rôle important que jouent les amino-acides dans les substances biologiques.

Il nous reste maintenant à confronter nos observations avec celles d'autres expérimentateurs et rechercher les causes du phénomène de dissimulation que nous venons de décrire.

5. — Comparaison avec les résultats d'autres auteurs ; origine du phénomène de dissimulation.

Nous comparerons tout d'abord nos résultats à ceux d'Edsall (15, 16,) qui, par l'étude de l'effet Raman, est arrivé aux mêmes conclusions : les amino-acides en solution

aqueuse ne présentent pas les fréquences caractéristiques du groupement (NH) alors qu'elles existent pour les sels de sodium correspondants.

Si les très intéressants travaux d'Edsall ont porté exclusivement sur les amino-acides, nos recherches ont montré que le phénomène de dissimulation est *tout à fait général pour les solutions aqueuses des composés de l'azote tétracoordonné*. Cependant, il reste à faire une restriction extrêmement importante : *la dissimulation existe pour les solutions aqueuses mais non pas pour les substances à l'état solide*.

En effet, les beaux travaux d'Ananthakrishnan ⁽¹⁾ ont montré nettement *la présence de fréquences (NH) pour les composés de l'azote tétracoordonné à l'état solide*. Utilisant une technique spéciale, Ananthakrishnan a pu obtenir d'excellents spectres Raman de substances pulvérisées : sels d'ammonium, chlorhydrate d'hydrazine, etc... Pour toutes ces substances solides les fréquences (NH) apparaissent, nettement déplacées vers les basses fréquences par rapport à celles des composés de l'azote trivalent (de 3 300 à 3 000 cm.⁻¹ environ). Il y a donc là une différence fondamentale entre les substances solides et dissoutes.

..

Pour essayer d'interpréter les résultats précédents, nous rappellerons deux règles reliant les données des spectres Raman et infra-rouges au problème de la valence :

1° *A toute liaison de covalence correspond une fréquence d'oscillation et, réciproquement, l'existence d'une fréquence d'oscillation manifeste l'existence d'une covalence ;*

2° *Aucune fréquence d'oscillation ne correspond à une*

(1) Nous avons repris l'étude de l'effet Raman de NH₄Cl solide à l'aide de la méthode d'Ananthakrishnan ; nos résultats confirment parfaitement les siens (fig. 10 C). Voir également la « note ajoutée à la correction des épreuves », p. 36.

liaison d'électrovalence et, réciproquement, la disparition d'une fréquence d'oscillation est liée à l'apparition d'une électrovalence, pour les solutions aqueuses ⁽¹⁾.

Rappelons d'autre part que les théories classique et quantique ont essayé d'interpréter la structure du chlorure d'ammonium. Sidgwick (66), suivant la théorie classique, formule le chlorure d'ammonium :



en introduisant : 1° la *notion de covalence* selon laquelle deux atomes s'unissent en mettant chacun un électron en commun $A \cdot + \times B \rightarrow A \times B$; 2° la *notion de covalence coordinative* selon laquelle deux atomes s'unissent avec apport de deux électrons par l'un des atomes $A : + B \rightarrow A : B$.

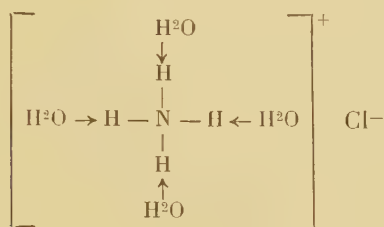
La théorie quantique de la valence ne prévoyant que la valence trois pour l'azote, London a admis que, dans NH_4Cl , l'un des électrons est expulsé par ionisation : N^+ est alors iso-électronique avec l'atome de carbone C. Le groupement NH_4^+ se comporte donc comme CH_4 . Ananthakrishnan a utilisé cette conception pour interpréter ses résultats ; il est remarquable en effet que les fréquences de NH_4Cl solide soient voisines des fréquences (CH) du méthane par exemple : 3 000 cm^{-1} .

Mais, ni la théorie classique, ni la théorie quantique ne tiennent compte de la différence fondamentale — que révèle l'expérience — entre NH_4Cl cristallisé et dissous.

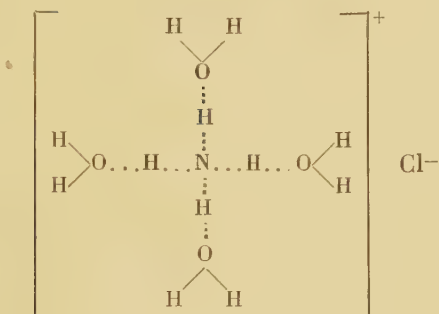
En ce qui concerne les composés à l'état solide, la première règle rappelée plus haut, s'accorde avec l'observation

⁽¹⁾ Suivant la théorie quantique, la covalence et l'électrovalence sont des notions limites et les règles précédentes correspondent aux cas extrêmes où l'une des formes covalente ou électrovalente prédomine.

des fréquences (NH). Par contre, la dissimulation pour les solutions aqueuses est plus difficile à expliquer. On pourrait imaginer que, pour les solutions aqueuses, les molécules d'eau sont fixées sur les atomes d'hydrogène, ce qui modifierait la fréquence d'oscillation de celui-ci par rapport à l'azote :



ou encore :



en admettant la présence d'une « liaison hydrogène » (voir p. 58). Mais ces formules devraient correspondre à l'existence de nouvelles fréquences Raman qui n'ont jamais été observées dans les solutions.

En outre, pour les ammines du Co, du Cu, du Pt, etc., la présence de molécules d'eau à l'intérieur du complexe serait en contradiction avec les données de la chimie sur ces composés.

Aussi, sous toutes réserves, avons-nous admis pour expliquer nos observations que, *pour les solutions aqueuses, les*

liaisons N — H ne sont plus des liaisons de covalence mais des liaisons d'électro-valence (32, 33). Suivant la deuxième règle énoncée plus haut, les fréquences (NH) ne doivent donc plus exister.

Rappelons d'ailleurs qu'un équilibre est toujours possible entre les formes électrovalente et covalente, avec prédominance de la première. C'est ainsi que nous avons noté (p. 36) une très faible bande (NH) pour le nitrate d'ammonium en solution saturée, sous 10 cm. d'épaisseur. De même, nous avons observé, dans le cas de certaines amines complexes, une très faible bande vers $1\ \mu$, légèrement déplacée vers les basses fréquences par rapport aux fréquences « NH normal » ; cette bande correspondrait à une faible proportion de molécules sous forme covalente ?

(¹) *Remarque.* — Il convient de rapprocher les observations précédentes de celles de R. Freymann et J. Guéron (35) sur les mélanges d'acide chlorhydrique et d'alcool. Pour les composés ionisés les fréquences OH_v et OH_s disparaissent.

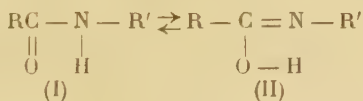
CHAPITRE VI

LES COMPOSÉS AZOTÉS ET LE PROBLÈME DE LA LIAISON HYDROGÈNE

Nous rassemblerons dans ce chapitre nos recherches relatives à trois problèmes : 1° la tautomérie des amides ; 2° la formation des « composés moléculaires » (ammoniums) ; 3° les associations moléculaires des oximes. Puis nous essaierons de coordonner ces problèmes, en apparence distincts, par l'hypothèse de la « liaison hydrogène ».

1. — Tautomérie des amides.

Il était jusqu'ici classique d'admettre que les amides ou anilides existent sous deux formes en équilibre, formes dites « tautomères » :



(R' = hydrogène ou groupement alcoyle).

Mme Ramart-Lucas nous a suggéré de rechercher si cette formule était en accord avec les données spectrales infrarouges. Dans ce but, nous avons examiné les spectres infra-

(¹) Barchewitz (3), Errera (20), R. Freymann (31), ont souligné la nécessité de distinguer deux bandes (OH) : 1° (OH)_v dont le fondamental est situé vers 3 600 cm.⁻¹ caractéristique des groupements (OH) non associés ; 2° (OH)_s large bande dont le fondamental est vers 3 400 cm.⁻¹, caractéristique des groupements (OH) associés. Nous nous occuperons uniquement de la bande (OH)_v dans ce qui suit.

rouges et Raman des amides et anilides non substituées et substituées. Si les formules ci-dessus étaient exactes, nous devions déceler non seulement la présence d'une bande (NH), caractéristique de la forme I, mais également une bande (OH)_v liée à l'existence de la forme II ⁽¹⁾. Nous examinerons successivement les renseignements fournis à ce sujet par les spectres infra-rouges et Raman.

A) Spectres d'absorption infra-rouges.

Nous avons d'abord étudié les amides non substituées RCONH² puis les monosubstituées RCONHR' (R et R' ... radicaux alcoyl ou aryl).

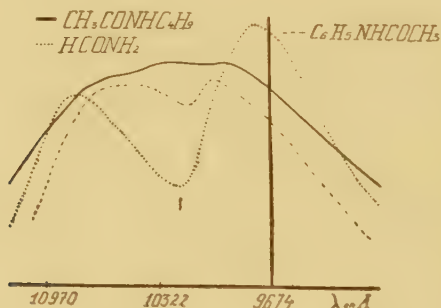


Fig. 15 bis. — Epaisseur 1 cm.

a) *Bande (OH)_v*. — La figure 15 bis montre que la bande (OH)_v n'existe pour aucune des amides étudiées, substituées ou non substituées. Cela constitue donc déjà une preuve irréfutable de la nécessité de réviser la formule tautomérique classique; le groupement OH, s'il existe dans la forme II, ne se présente certainement pas sous la même forme que dans un alcool ou une oxime par exemple (22, 26).

b) *Bande (NH)*. — Les amides non substituées montrent la bande (NH). Par contre, celle-ci est très faible pour les

(²) Voir note page 49.

amides monosubstituées, comme l'indique le tableau VIII donnant les positions et l'intensité approximative des bandes (NH) d'amines, d'amides non substituées et d'amides monosubstituées ⁽¹⁾.

TABLEAU VIII
Amides et anilides.

	Position		Intensité approximative
HCONH ² (liq.)	λ 10 193 ν 9 811		70
CH ³ CONH ² (sol. aq.)	λ 10 050 ν 9 950		55
C ⁶ H ⁵ CONH ² (fondu à 180°)	λ 10 123 ν 9 878		50
$\begin{array}{c} \text{NH}^2 \\ \diagup \\ \text{O} = \text{C} \\ \diagdown \\ \text{NH}^2 \end{array}$ (sol. à 60 o/o)	λ 10 081 ν 9 920		
C ⁶ H ⁵ NHCOCH ³ (fondu à 145°)	λ 10 170 ν 9 833		9 (CH)
C ⁶ H ⁵ NHCOC ⁴ H ⁹ (fondu à 153°)	λ 10 150 ν 9 852		7 (CH)
C ⁶ H ⁵ CONHC ³ H ⁷ (fondu à 132°)	λ 10 071 ν 9 930		8 (CH)
C ⁶ H ⁵ CONHC ⁶ H ⁵ (fondu à 150°)	λ 10 129 ν 9 873		15 (CH =)
CH ³ C ⁶ H ⁵ NHCHO (fondu à 95°)	λ 10 283 ν 9 725		10 (CH)
$\begin{array}{c} \text{OC}^2\text{H}^5 \\ \diagup \\ \text{C}^6\text{H}^5\text{C} \\ \diagdown \\ \text{NH} \end{array}$ (liq.)	λ 10 455 ν 9 565		70
CH ³ CONHC ⁴ H ⁹ (liq.)	λ 10 478 ν 9 544	10 238 9 768	5, 10 (CH)

⁽¹⁾ Dans ce dernier cas il existe d'ailleurs une bande (CH) au voisinage de la bande (NH) et il est possible que cette dernière soit moins intense encore que ne l'indique le tableau VIII.

La figure 15 *bis* précise cette disparition presque totale de la bande (NH), en permettant de comparer le spectre de la formamide (non substituée HCONH^2) à la monobutyl-acétamide $\text{CH}^3\text{CONHC}^4\text{H}^9$ (liquide) et à l'acétanilide $\text{C}^6\text{H}^5\text{NHCOCH}^3$ (fondue à 145°C.). Cette comparaison montre en outre que la disparition de la bande (NH) est liée au voisinage du groupement $\text{C}=\text{O}$ et non à celui de $\text{C}-\text{OR}$.

En effet, l'imino-éther $\text{C}^6\text{H}^5\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{OC}^2\text{H}^5 \\ \searrow \text{NH} \end{array}$ montre la bande (NH) intense à $10455 \text{ \AA}$: la double liaison ayant été remplacée par $\text{C}-\text{OC}^2\text{H}^5$, il n'y a plus de forme tautomère possible.

B) *Effet Raman.*

Pour confirmer les résultats précédents, il était nécessaire d'examiner les spectres Raman de ces amides. Thatte et Joglekar (70) ont déjà mentionné l'absence de raie (NH) pour l'acétanilide fondue $\text{C}^6\text{H}^5\text{NHCOCH}^3$. Mais leur interprétation de cette absence était inexacte et ne mettait pas en lumière l'intérêt de cette observation : Thatte et Joglekar comparaient cet effet à l'absence de raie (NH) dans les amines aromatiques (comme la toluidine) ou dans les amines tertiaires. Or, il est bien évident qu'il n'y a pas de bande (NH) dans ce dernier cas, parce qu'il n'y a pas de groupement (NH) dans la molécule ; en ce qui concerne la toluidine, l'absence de raie (NH) est due à une raison purement technique (coloration de la substance) car l'infra-rouge montre des bandes (NH) intenses pour ce composé.

Quoi qu'il en soit, le résultat expérimental de ces auteurs est en parfait accord avec celui de l'infra-rouge. Cependant, une difficulté technique sérieuse de cette étude tient à ce que la plupart des amides ont un point de fusion assez élevé et donnent des spectres Raman médiocres ; aussi était-il particulièrement utile d'étudier l'effet Raman d'une amide monosubstituée, pure, *liquide*.

Grâce aux indications de Mlle M. Montagne, chef de travaux au laboratoire de Chimie organique à la Sorbonne, nous avons préparé la monobutylacétamide $\text{CH}_3\text{CONHC}^4\text{H}^9$. Ce liquide incolore (propriété précieuse pour l'étude de l'effet Raman) bout à $230^{\circ}5$ sous 760 mm. La figure 16 montre que *la raie (NH) est très faible sur l'enregistrement*

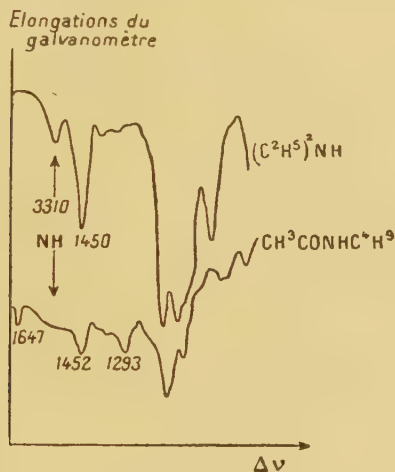


Fig. 16.

microphotométrique du spectre Raman alors que pour la diéthylamine la raie (NH) est très nette ⁽¹⁾.

En résumé, les méthodes infra-rouges et Raman conduisent à rejeter la formule tautomérique classique. *Il n'y a pas de liaison (OH) ou (NH) du même type que dans un alcool ou une amine.*

Nous essaierons d'interpréter plus loin ce résultat par l'hypothèse de « la liaison hydrogène ».

(1) Nous avons mesuré les raies Raman suivantes pour $\text{CH}_3\text{CONHC}^4\text{H}^9$: 613 (m), 897 (m), 957 (m), 1051 (f), 1293 (m), 1360 (f), 1452 (m), 1511 (f), 1647 (m), 2860 (l), 2926 (l).

2. — La formation de « composés moléculaires » (ammoniums).

Divers auteurs ont observé par l'analyse thermique, que des amines et des phénols peuvent s'unir pour former ce qu'ils appellent des « composés moléculaires » (8, 10).

Nous avons pu, par l'examen de la bande $(OH)_\nu$ dans les mélanges d'un alcool ou phénol avec une amine, un nitrile ou la pyridine, montrer que ce phénomène est tout à fait général. Nous avons examiné les mélanges suivants :

Aniline et triméthylcarbinol (1 mol. pour 2 mol., 1 mol. pour 1 mol. et 2 mol. pour 1 mol.).

Aniline et alcool butylique (sol. normale en alcool).

Aniline et phénol (sol. normale).

Aniline et résorcine (sol. normale).

Aniline et propylène glycol (sol. N).

Monométhylaniline et alcool butylique (sol. N).

Monométhylaniline et phénol (sol. N).

Pyrrole et alcool butylique (sol. N).

Pyridine et triméthylcarbinol (sol. 2N).

Pyridine et phénol (sol. N).

Dibutylamine et triméthylcarbinol (sol. N).

Pour tous ces mélanges, la bande $(OH)_\nu$ de l'alcool ou du phénol s'est affaiblie ou elle a disparu (fig. 17, courbe en trait plein), alors que pour une même concentration d'alcool ou de phénol dans CCl_4 ou $CHCl_3$ par exemple, la bande $(OH)_\nu$ à 0.9631 est très intense (fig. 17, courbe en pointillés).

Ce résultat prouve que l'oxhydrile de l'alcool ou du phénol vient se combiner avec le composé azoté et il est logique d'admettre que l'azote est responsable de cet effet. Rappelons à ce sujet que certains auteurs ont admis le mode de fixation

suivant : $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{N} \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{c} \text{H} \\ \text{OR} \end{array}$. Si l'hydrogène était ainsi lié à l'azote, les mélanges pyridine-alcool, par exemple, devraient mon-

trer une bande caractéristique de (NH), or il n'en est rien et le schéma précédent doit être rejeté.

Il était alors important de rechercher si la « combinaison » alcool-amine se fait en proportions équimoléculaires en déterminant la quantité d'alcool correspondant à la disparition de la bande (OH)_v. On voit sur la figure 17 que cette disparition ne se produit pas pour la concentration équimoléculaire

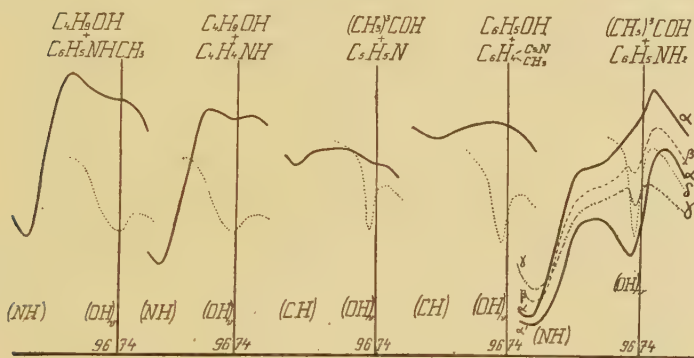


Fig. 17 (¹).

laire mais, à la température ordinaire, pour deux molécules d'alcool, une molécule d'amine environ. Par ailleurs, la courbe α' correspond à la solution de même concentration que α (18° C.) mais pour une température de 78° C.

La bande (OH)_v réapparaît quand la température s'élève. La concentration correspondant à la disparition de la bande (OH)_v dépend donc de la température.

En résumé, nos expériences conduisent à admettre l'existence d'une liaison entre le groupement (OH) et l'azote du composé azoté. Nous discuterons plus loin le mécanisme de cette liaison.

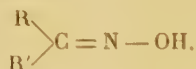
(¹) Sur la figure 17, les courbes α , β , γ correspondent respectivement à 1 mol. d'alcool-2 mol. d'aniline, 1 mol.-1 mol. et 2 mol.-1 mol. (à 18° C.).

Remarque. — On notera sur la figure 17 que la bande (NH) des amines n'est pas sensiblement affectée par la formation du « composé moléculaire ». Or, on a vu au chapitre V que la formation d'un composé ammonium se traduit par la disparition de la fréquence (NH), en solution aqueuse ; ainsi HCl fixé fait disparaître la fréquence (NH), en solution aqueuse, alors qu'ici ROH fixé ne la modifie pas. *Il est vraisemblable que l'ionisation joue un rôle dans le premier cas et non dans le second.*

3. — Association moléculaire ; les oximes.

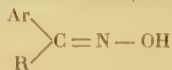
R. Freymann a relié l'intensité de la bande (OH)_n des alcools (ou des acides) au phénomène d'association moléculaire (22). Cette intensité augmente lorsqu'on élève la température ou quand on dilue l'alcool dans CCl₄ ou C⁶H₆ par exemple, c'est-à-dire quand on détruit les associations moléculaires.

Il était intéressant de confirmer ces observations pour un type de molécule différent : les oximes qui renferment également le groupement (OH) dans leur molécule, mais lié à l'azote et non au carbone :

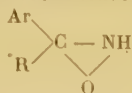


Cette étude des oximes nous a été suggérée par Mme Ramart-Lucas qui a mis à notre disposition les substances suivantes préparées dans son laboratoire (1).

(1) En accord avec les conclusions de Mme Ramart-Lucas (57, 61) cette étude nous a conduit à admettre pour l'oxime de la diméthylbutylacétophénone (à l'état fondu à 162° C.) et la diméthyltétralone (solution dans C²H⁵OH à 30 o/o à 32° C.), la coexistence de deux formes :



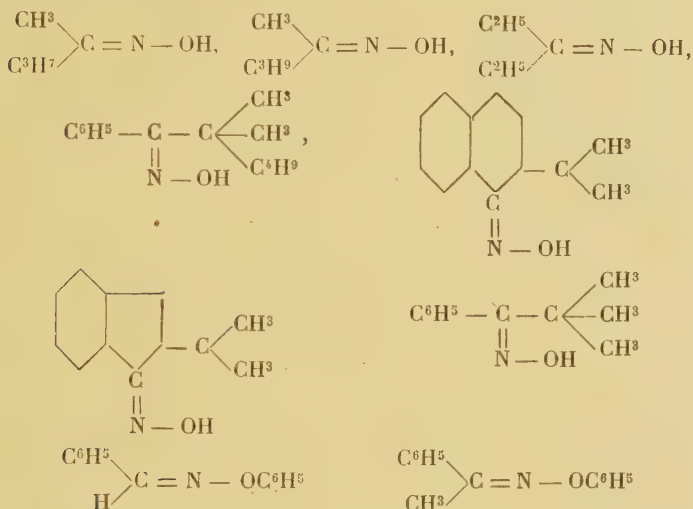
(I)



(II)

La forme II se manifeste (en faible proportion) par l'existence d'une faible bande (NH) voisine de 1 μ 03-1 μ 05.

Oximes de la méthylpropylcétone, de la méthylisobutylcétone, de la diéthylcétone, de la diméthylbutylacétophénone, de la diméthyltétralone, de la diméthylbenzylacétophénone, benzaldoxime benzylée et propiophénoxime benzylée (formules respectives) :



En accord avec les formules chimiques, nous avons retrouvé la bande caractéristique du groupement (OH) vers 0,97 μ .

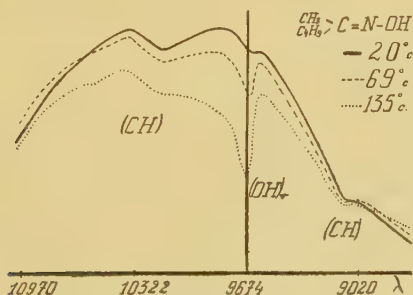


Fig. 18.

Cette position est sensiblement la même que celle des alcools : la vibration (OH) est donc peu affectée par le voisi-

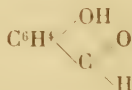
nage de $C \equiv N$. En outre, comme pour les alcools, la bande $(OH)_v$ est relativement faible à la température ordinaire; lorsque la température s'élève, l'intensité de cette bande augmente.

Le phénomène d'association moléculaire existe donc aussi bien pour les oximes que pour les alcools, et lorsque la température s'élève, les associations sont détruites : la bande $(OH)_v$ réapparaît.

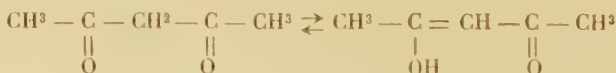
Nous essaierons d'interpréter plus loin, par l'hypothèse de la liaison hydrogène, ce mode d'association entre molécules d'une même substance.

4. — Hypothèse de la « liaison hydrogène » ; essai de coordination des résultats précédents par cette hypothèse.

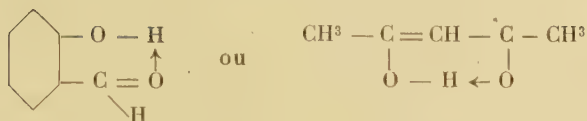
Les recherches chimiques et physico-chimiques ont conduit à penser que les formules de l'aldéhyde salicylique ou de l'acétylacétone par exemple ne répondent pas aux expressions classiques :



ou à l'équilibre cétone-énol :



Il a été nécessaire d'admettre l'existence d'une *liaison entre l'hydrogène de l'oxyhydre et l'oxygène aldéhydique ou cétonique*. Cette liaison particulière a été désignée par Morgan et Drews (51) par phénomène de « chélation » — du mot grec signifiant pince de crabe —. Sidgwick, utilisant sa théorie de la covalence coordinative (v. p. 46) a essayé d'interpréter ce phénomène (66) qu'il schématise ainsi :

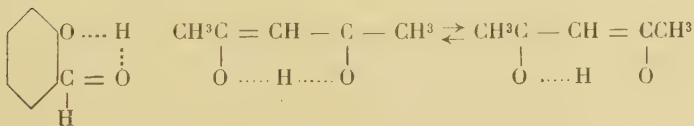
*
* *

Les travaux de Wulf, Liddel et leurs collaborateurs, ceux d'Errera et Mollet, ceux que nous avons effectués en collaboration avec R. Freymann sont venus donner un regain d'actualité à ce problème, en montrant que les spectres d'absorption infra-rouges peuvent donner de précieux renseignements à ce sujet. En effet, dans les dérivés de l'aldéhyde salicylique, la bande (OH)_v de l'oxhydrile est absente; de même, dans l'acétyl-acétone, cette bande n'apparaît pas, ce qui montre que la forme énolique ne renferme pas le groupement (OH) sous la même forme qu'un alcool pur. ¹

En résumé, l'absence ou l'apparition de la bande (OH)_v permet de reconnaître facilement l'existence ou la non existence du phénomène de chélation.

*
* *

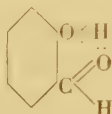
De nombreux chercheurs ont abordé l'étude du phénomène de « chélation » (2, 9, 20, 37, 44, 46 *bis*, 49, 64). Ce mode spécial de liaison par l'atome d'hydrogène a d'ailleurs été désigné (Latimer et Rodebush, Pauling) par « liaison hydrogène » (hydrogen bond) et schématisé ainsi :



Mais la nature intime de cette « liaison hydrogène » a fait l'objet de nombreuses discussions, que nous allons résumer

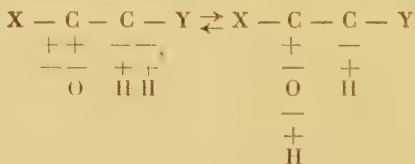
succinctement ; il convient d'ailleurs de distinguer les schémas statiques et dynamiques.

Sigdlwick (66) utilisant son hypothèse de la covalence coordinative admet que, dans l'aldéhyde salicylique par exemple, l'oxygène aldéhydique se lie à l'hydrogène en lui apportant deux électrons suivant le schéma :



L'hypothèse de Sidgwick, par son caractère très général, était particulièrement intéressante. Cependant, elle donnait lieu à de sérieuses critiques que nous avons formulées par ailleurs (32) ; nous ne les reprendrons pas ici, puisque Sidgwick lui-même a renoncé à cette hypothèse (67), en faveur du schéma dynamique dont nous parlerons plus loin.

Le schéma précédent expliquait difficilement la disparition de la bande infra-rouge (OH)_v. Par contre, un autre schéma statique, proposé par M. G. Urbain (71, 72) l'explique parfaitement. Dans l'équilibre cétone énoï figuré par :



L'hydrogène énoïque est chargé et, d'après les règles exposées p. 45, la bande (OH) ne peut apparaître.

Un autre schéma statique représentant la liaison hydrogène nous a été proposé par Mme Ramart-Lucas. Il est basé sur la théorie de la *liaison monoélectronique* utilisée par M. J. Perrin et par elle-même pour expliquer diverses réactions chimiques et notamment la tautomérie des amides. Un atome donné, au lieu d'être uni à un autre par une covalence

à deux électrons, serait lié à deux atomes distincts avec mise en commun d'un seul électron dans chaque liaison :

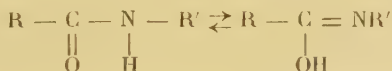


Les schémas précédents sont purement *statiques*. Divers auteurs (37) ont proposé un schéma *dynamique* basé sur l'existence d'une résonance quantique entre deux états : l'hydrogène serait lié successivement à chacun des oxygènes pendant un temps suffisamment court pour que l'oscillation OH ne puisse se produire. Les deux formes cétone et énol correspondraient aux deux états entre lesquels il y a résonance ; dans une réaction chimique, la nature du réactif décide de l'existence de l'un ou de l'autre état.

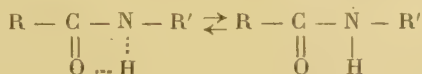
..

La diversité des hypothèses proposées pour expliquer le mécanisme de la « liaison hydrogène » est la meilleure preuve de la difficulté de ce problème. Mais, sans rien préjuger de la nature même de ce mécanisme, il semble possible de relier entre eux, par cette hypothèse, les phénomènes, en apparence différents, que nous avons examinés : tautomérie des amides, formation des composés moléculaires, associations moléculaires des oximes.

Tautomérie des amides. — Nos expériences ont montré que la formule classique de la tautomérie :

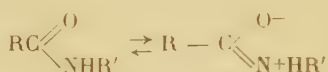


doit être modifiée. Pour les amides monosubstituées, il n'y a pas de bande (OH) et la bande (NH) est très faible. Nous sommes donc conduit à admettre la présence d'une *liaison hydrogène entre l'oxygène et l'azote du type* :



Au lieu d'être lié à deux atomes d'oxygène comme dans l'aldéhyde salicylique par exemple, l'hydrogène serait lié à deux atomes de nature différente.

Si la formule précédente ne préjuge rien sur le mécanisme de la liaison, divers auteurs ont admis l'existence d'un phénomène d'ionisation analogue à celui envisagé par M. G. Urbain. C'est ainsi que, d'après leur étude des spectres Raman, Kahovec et Kohlrausch (43), Ananthakrishnan (1) admettent l'équilibre :

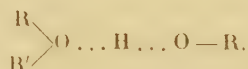


Nous ne croyons pas cependant que l'on doive considérer la tautométrie des amides comme un phénomène d'origine distincte de la chélation ou de l'isomérie cétone-énol, comme on l'admettait jusqu'ici. Il s'agit vraisemblablement du même mécanisme dont l'origine est encore incertaine et que nous désignons sous l'expression « liaison hydrogène ».

Formation des composés moléculaires (ammoniums). — La « liaison hydrogène » de l'aldéhyde salicylique, de l'acétylacétone, des amides se produit au sein d'une même molécule ; elle est *intramoléculaire*.

On peut essayer d'étendre cette conception et d'admettre que ce pont établit entre deux oxygènes par l'hydrogène, dans une même molécule, peut également se créer (avec moins de stabilité) entre deux molécules différentes : *liaisons intermoléculaires*.

C'est ainsi que dans les mélanges éther alcool, acétone-alcool, dioxane alcool par exemple, R. Freymann a admis la formation d'une liaison intermoléculaire suivant le schéma de principe :



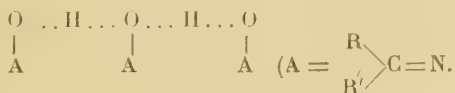
Comme l'a démontré notre étude expérimentale, le nombre de molécules d'alcool fixées décroît quand la température

augmente. Cette liaison intermoléculaire est donc moins stable que la liaison intramoléculaire qui est insensible à la température. C'est que lorsqu'on mélange deux substances, il convient de distinguer plusieurs stades entre l'influence intermoléculaire simple (forces de Van der Waals) et la liaison chimique proprement dite (covalence). La liaison intramoléculaire se rapprocherait de cette dernière alors que la liaison intermoléculaire devrait être comparée aux forces de Van der Waals. Mais nous ne croyons pas qu'il faille considérer comme différent — sauf en intensité — le pont créé par l'hydrogène entre les atomes de deux molécules distinctes et celui existant entre les atomes d'une molécule donnée.

Association moléculaire des oximes. — Les liaisons intermoléculaires dont nous venons de parler se créent entre des molécules de substances différentes. Il était alors logique d'admettre que des liaisons semblables se produisent *entre les molécules d'une même substance*. C'est le phénomène d'association moléculaire que nous avons décelé pour les oximes, par l'examen des spectres infra-rouges. Ici encore, les liaisons se produisent suivant le schéma de principe suivant :



On peut également envisager un schéma en chaîne :



Lorsque la température s'élève, ces liaisons fragiles sont détruites, les groupements OH sont libérés et la bande (OH)_v réapparaît.

CONCLUSION

Nous avons essayé dans ce travail de développer l'application des spectres d'absorption infra-rouges à l'étude chimique des composés azotés.

Nous pensons que, dès maintenant, et dans un grand nombre de cas, les transformations chimiques peuvent et doivent être suivies par cette méthode spectrographique, parallèlement aux recherches relatives à l'effet Raman. C'est pourquoi nous nous sommes attaché à étudier un grand nombre de corps azotés pour que l'examen d'un spectre quelconque puisse immédiatement être rapproché de l'un des spectres typiques que nous avons étudié.

Les différences observées entre les spectres des amines primaires et secondaires, aliphatiques et aromatiques montrent, dès maintenant, la facilité avec laquelle un tel contrôle peut être fait.

En dehors de l'intérêt d'ordre physique de l'influence du moment électrique des groupements substitués, nous avons apporté divers arguments en faveur de l'hypothèse de plusieurs formes moléculaires pour le pyrrole et la pipéridine.

L'existence du phénomène de dissimulation pour l'azote tétracoordonné doit permettre de déterminer facilement la structure de molécules lorsque les méthodes chimiques ou d'autres méthodes physico-chimiques restent incertaines ; c'est le cas notamment de l'ammoniaque et des aminoacides.

En outre, ce phénomène, comme celui de la « liaison hydrogène » nous apporte d'utiles renseignements sur le problème de la valence. Les questions de l'isomérie cétone-énol, de la tautomérie, de la formation d'ammonium, prennent ainsi un jour nouveau qui doit nous amener à une meilleure connaissance de ces phénomènes et du mécanisme des liaisons intra et intermoléculaires.



Fig. 10.

MASSON ET Cie, ÉDITEURS

BIBLIOGRAPHIE

1. ANANTHAKRISHNAN (R.). — *Proc. Ind. Ac. Sc.*, **5** (1937), 76, 87, 175; 200, 285.
2. BADGER (R. H.) et BAUER (S. H.). — *J. Chem. Phys.*, **4** (1936), 711.
3. BARCHWITZ (P.). — *C. R.*, **203** (1936), 1244 et **204** (1937), 246.
4. BARCHWITZ (P.) et NAHERNIAC (A.). — *C. R.*, **203** (1936), 715.
- 4 bis. BARCHWITZ (P.). — *C. R.*, **203** (1936), 931 et **204** (1937), 677.
5. BARNES (J.) et FULWEILER (W. H.). — *J. Amer. Chem. Soc.*, **49** (1927), 2034 et **50** (1928), 1033.
6. BONINO (G. B.), MANZONI-ANSIDEI (R.) et PRATESI (P.). — *Z. Phys. Chem.*, **22** (1933), 21.
7. BONINO (G. B.). — *Rendiconti Acc. Nat. Lincei*, **25** (1937), 502.
- 7 bis. BOSE et DATTA. — *Nature*, **128** (1931), 725.
8. BENNET et WAIN. — *J. Chem. Soc.* (1936), 1114.
9. BERNAL (J. D.) et FOWLER (R. H.). — *J. Chem. Phys.*, **1** (1933), 515.
10. BUEHLER et HEAP (A. G.). — *J. Am. Chem. Soc.*, **48** (1936), 3168.
11. CABANNES (J.). — *Ann. Phys.*, **18** (1932), 324.
12. CABANNES (J.) et ROUSSET (A.). — *Ann. Phys.*, **19** (1933), 270.
13. COSTEANU (G.), FREYMAN (R.) et NAHERNIAC (A.). — *C. R.*, **200** (1935), 819.
14. COSTEANU (G.) et BARCHWITZ (P.). — *C. R.*, **203** (1936), 1499.
15. EDSALL (J. T.). — *J. Chem. Phys.*, **4** (1936), 1 ; **5** (1937), 225 et **5** (1937), 508-527.
16. EDSALL (J. T.). — *J. Phys. Chem.*, **41** (1937), 133.
17. ELLIS (J. W.). — *J. Amer. Chem. Soc.*, **49** (1927), 347 et **50** (1928), 685.
18. ELLIS (J. W.). — *Phys. Rev.*, **33** (1929), 27.
19. ELLIS (J. W.). — Molecular structure and molecular spectra. Discussion de la Faraday Society (1929), 888.
20. ERRERA (J.) et BLOCH (M.). — *J. Phys.*, **7** (1935), 154.
21. FREYMAN (R.). — *C. R.*, **195** (1932), 39.
22. FREYMAN (R.). — *Ann. Phys.*, **20** (1933), 243.
23. FREYMAN (R.) et NAHERNIAC (A.). — *Journ. Phys.*, **5** (1934), 75.
24. FREYMAN (M.) et RUMPF (P.). — *C. R.*, **201** (1935), 606.

25. FREYMANN (M.), FREYMANN (R.) et RUMPF (P.). — *Journ. Phys.*, **7** (1936), 30.
26. FREYMANN (M.) et FREYMANN (R.). — *C. R.*, **202** (1936), 312.
27. FREYMANN (M.). — *C. R.*, **202** (1936), 1674.
28. FREYMANN (M.). — *C. R.*, **203** (1936), 721.
29. FREYMANN (M.) et FREYMANN (R.). — *C. R.*, **202** (1936), 1850.
30. FREYMANN (M.), FREYMANN (R.) et RUMPF (P.). — *C. R.*, **203** (1936), 309.
31. FREYMANN (R.). — *C. R.*, **204** (1937), 1063.
32. FREYMANN (M.) et FREYMANN (R.). — *Journ. Phys.*, **7** (1936), 476 et 506; *Bull. Soc. Chim.*, **4** (1937), 944.
33. FREYMANN (M.). — *C. R.*, **204** (1937), 261.
34. FREYMANN (M.) et MATHIEU (J. P.). — *Bull. Soc. Chim.*, **4** (1937), 1297.
35. FREYMANN (R.) et GUÉRON (J.). — *C. R.*, **205** (1937), 859.
36. FREYMANN (M.). — *C. R.*, **205** (1937), 852.
37. GILLETTE (R. H.) et SHERMAN. — *J. Amer. Chem. Soc.*, **58** (1936), 1135.
- 37 bis. GLOTZ (G.). — Diplôme d'Etudes Supérieures. Paris, 1937.
38. HENDRICKS (S. B.), WULF (O. R.), HILBERT (G. E.) et LIDDEL (U.). — *J. Am. Chem. Soc.*, **58** (1936), 1991.
39. HILBERT (G. E.), WULF (O. R.), HENDRICKS (S. B. L.) et LIDDEL (U.). — *Nature*, **135** (1935), 147.
40. HILBERT (G. E.), WULF (O. R.), HENDRICKS (S. B. L.) et LIDDEL (U.). — *J. Amer. Chem. Soc.*, **58** (1936), 548.
41. HOLMES (F. T.). — *J. Chem. Phys.*, **4** (1936), 88.
42. JOB (P.), FREYMANN (M.) et FREYMANN (R.). — *C. R.*, **200** (1935), 1043.
43. KAHOVEC (L.) et KOHLRAUSCH (K. W. F.). — *Sitz. Ber. Akad. Wiss. Wien* (1936), 579 et (1936), 25 juin.
44. KINSEY (E. L.) et ELLIS (J. W.). — *Phys. Rev.*, **49** (1936), 105.
- 44 bis. KOHLRAUSCH (K. W. F.). — *Der Smekal Raman effekt*. Springer, Berlin.
- 44 ter. KOHLRAUSCH (K. W. F.). — *Sitz. Ber. Akad. Wiss. Wien*, **6** (1936), 569; *Z. Phys. Chem.*, **37** (1937), 421; **38** (1937), 96 et 119.
45. LAAR. — *Ber. deutsch. Chem. Ges.*, **18** (1885), 648; **19** (1886), 738.
46. LAMBERT (P.) et LECOMTE (J.). — *C. R.*, **203** (1936), 164.
- 46 bis. LATIMER et RODEBUSH. — *J. Amer. Chem. Soc.*, **42** (1920), 1419.
47. LECOMTE (J.). — *Le spectre infra rouge*. Les Presses Universitaires, Paris, 1928.
- 47 bis. LECOMTE (J.). — *Traité de Chimie Organique de Grignard*. Masson, Paris.

48. LIDDEL (U.) et WULF (O. R.). — *J. Amer. Chem. Soc.*, **55** (1933), 3574; **57** (1935), 1464.
49. MAGAT (M.). — *Journ. Phys.*, **6** (1935), 179
- 49 bis. MATHIEU (J. P.). — *C. R.*, (1936), 682.
50. MIZUSHIMA. — *Bull. Chem. Soc. Japan*, **12** (1937), 132.
- 50 bis. MENZIES (A. C.) et MILLS (H. R.). — *Proc. Roy. Soc. London*, **148** (1935), 407.
51. MORGAN et DREWS — *J. Chem. Soc.*, **117** (1920), 1457.
52. NAHERNIAC (A.). — *Ann. Phys.* **7** (1937), 528.
53. PASCAL (P.). — *Traité de Chimie minérale*, **3**, 91. Masson.
54. PAULING (L.). — *Journ. Amer. Chem. Soc.*, **58** (1936), 94.
55. PERRIN (J.). — *C. R.*, **185** (1927), 557.
56. POHLMANN (R.). — *Z. Physik*, **79** (1932), 394.
57. Mme RAMART-LUCAS (P.). — *C. R.*, **185** (1927), 561.
58. Mme RAMART-LUCAS (P.) et GRUMEZ (Mme M.). — *Bull. Soc. Chim.*, **53** (1933), 753.
59. Mme RAMART-LUCAS et BREUZAU (Mme M.). — *Bull. Soc. Chim.*, **53** (1933), 135.
60. Mme RAMART-LUCAS et HOCH. — *C. R.*, **201** (1935), 1387.
61. Mme RAMART-LUCAS. — *Traité de Chimie Organique Grignard* (1934).
62. RAO (I. R.) et RAO (C. S.). — *Z. Physik*, **88** (1934), 127.
63. RUMPF (P.). — *La théorie de l'ion amphotère*. Hermann, Paris, 1936.
64. SANNIÉ et POREMSKI. — *Bull. Soc. Chim.* (1937).
65. SCHAEFFER et MATOSSÍ. — *Das Ultrarote Spektrum*, 1930, Springer, Berlin.
66. SIDGWICK (N. V.). — *Electronic theory of valency*. Oxford, 1927.
67. SIDGWICK (N. V.). — *Chem. Soc. Ann. Rep.*, **30** (1934), 115 et **31** (1935), 34.
68. SIKKAR (S. C.). — *Indian J. Phys.*, **5** (1931), 257; **7** (1932), 431; **9** (1935), 553; **7** (1932), 61.
- 68 bis. SPACU (P.). — *Bull. Soc. Chim.*, **4** (1937), 364.
69. STERN (A.) et THALMEYER (K.). — *Z. Physik Chem.*, **31** (1936), 403.
70. THATTE (V. N.) et JOGLEKAR (M. S.). — *Phil. Mag.*, **19** (1935), 1116.
71. URBAIN (G.). — *Bull. Soc. Chim.* [5], **2** (1935), 555 et 563.
72. URBAIN (G.). — *La coordination des atomes dans la molécule. La symbolique chimique*. 2 vol. Hermann, Paris (1933).
73. WOLKENSTEIN (M. W.). — *Acta Physicochimica*. U. R. S. S., **5** (1936), 627.
74. WULF (O. R.), LIDDEL (U. J.). — *Am. Chem.*, **58** (1935), 1464; **55** (1933), 3574.

Bibliographie arrêtée à janvier 1938.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Spectres Raman des poudres cristallines.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 24 novembre 1938.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

CH. MAURAIN.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris.

G. ROUSSY.

